

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences - Physiques)

par

Tibor BAUMANN

1^{re} THÈSE — Condition d'emploi, en microscopie métallographique, du bombardement ionique et des réactifs classiques des aciers additionnés d'agents mouillants.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté
L'influence des métaux de la famille des terres rares, sur la formation de graphite sphéroïdal dans les fontes.

Soutenues le 7 Mai 1966 devant la Commission d'Examen.

Monsieur le Doyen AUBRY. *Président.*

MM. BOLFA
FAIVRE } *Examineurs.*

LACOMBE *Invité.*

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences - Physiques)

par

Tibor BAUMANN

1^{re} THÈSE — Condition d'emploi, en microscopie métallographique, du bombardement ionique et des réactifs classiques des aciers additionnés d'agents mouillants.

2^{me} THÈSE — Propositions données par la Faculté
L'influence des métaux de la famille des terres rares, sur la formation de graphite sphéroïdal dans les fontes.

Soutenues le 7 Mai 1966 devant la Commission d'Examen.

Monsieur le Doyen AUBRY. *Président.*

MM. BOLFA }
FAIVRE } *Examineurs.*

LACOMBE *Invité.*

UNIVERSITE de NANCYFACULTE des SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRETProfesseurs

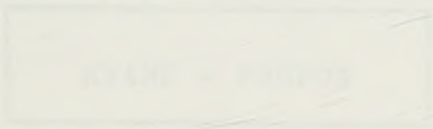
MM. URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique appliquée
VEILLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	* KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	* WEPPE	Minéralogie appliquée
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie organ. indust.
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	* CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	* GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	* REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	* WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	EYMARD	Calcul différent.& int.
SUHNER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	Méthodes mathémat.
HEROLD	Chimie miné. indust.		de la physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* GOSSE	Mécanique physique

Année scolaire 1965-1966

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	BLAZY	Minéralogie appliquée
MM. GUDEFIN	Physique	JANOT	Physique M.P.C.
ROCCI	Géologie	JACQUIN	Pédologie et chim.ag.
VUILLAUME	Psychophysiologie	MAINARD	Physique M.G.P.
FRENTZ	Biologie animale	CACHAN	Entomologie appliquée
HORN	Physique propédeut.	MARTIN	Chimie M.P.C.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	N.	Probabilités et stat.
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie	N.	Mathématiques
FELDEN	Physique théorique nuc.	N.	Mécanique expérim.
DEVIOT	Physique du solide	N.	Génie chimique
FLECHON	Physique M.P.C.	N.	Mathématiques M.P.C.
Mel HUET	Mathématiques S.P.C.N.	N.	Mathématiques S.P.C.N.
MM. VIGNES	Métallurgie	N.	Mathématiques appl.
BALESDENT	Thermodynamique chim.ap	N.	Mécanique des fluides
		N.	Physiologie animale



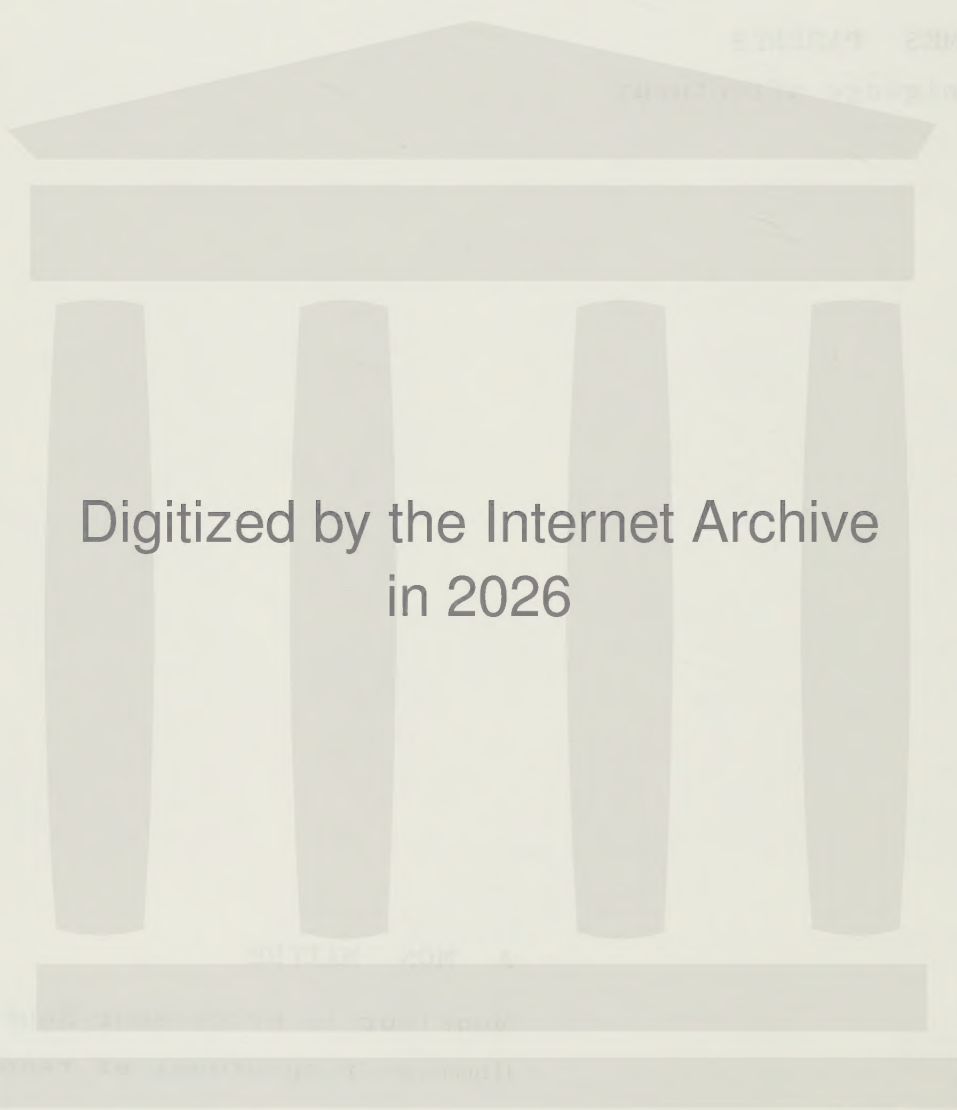
A MES PARENTS

Témoignage affectueux

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE

Hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555023_0013

AVANT - PROPOS

L'évolution rapide de la métallurgie théorique et pratique pose souvent de nouveaux problèmes en micrographie. En particulier, les exigences relatives aux méthodes de préparation des surfaces en vue de leur étude au microscope optique ou électronique deviennent de plus en plus difficiles à satisfaire. En ce qui concerne l'attaque micrographique des échantillons, on peut classer les difficultés le plus souvent rencontrées en deux groupes :

- 1 - Problèmes relatifs à la préparation d'échantillons difficilement attaquables à cause de leur inertie chimique, de leur trop grande friabilité ou de leur trop grande oxydabilité.
- 2 - Problèmes de la mise en évidence d'éléments structuraux très fins et, tout particulièrement, de ceux qui ont été découverts récemment grâce à d'autres méthodes comme les dislocations, les lacunes, les fautes d'empilement, les zones de précipitation, les domaines antiphases, etc...

Pour vaincre ces difficultés *, on dispose de nombreuses méthodes d'attaque métallographique qu'on peut classer en deux groupes suivant leur mode d'action :

1 - Méthodes chimiques

- a) attaque chimique c'est-à-dire sans application de f.e.m. ext.

* Nous ne citons que pour mémoire le cas des métaux ou alliages émettant des radiations dangereuses qui exigent la manipulation dans des conditions particulières de sécurité.

- b) attaque électrolytique
- c) oxydation en milieu liquide
- d) oxydation en milieu gazeux
- e) dépôts épitaxiaux

2 - Méthodes physiques

- a) attaque thermique sous vide
- b) bombardement ionique

Dans tous les cas, le résultat de l'attaque est fonction non seulement de la nature de l'échantillon mais aussi de certaines propriétés particulières à la technique d'attaque choisie ou même de propriétés spécifiques du couple échantillon-procédé.

Dans notre travail, nous nous sommes proposé tout d'abord d'éliminer, dans la mesure du possible, les pseudo-structures qui sont dues à l'évacuation incomplète des produits de décomposition formés pendant l'attaque chimique et les conséquences de tensions interfaciales élevées sur l'observation de très petits détails. Le premier problème intéresse à la fois la microscopie optique et la microscopie électronique ; le second est plus particulier à la microscopie électronique. On peut espérer que l'emploi systématique des agents tensio-actifs permet de réaliser des progrès importants dans la solution de ces problèmes. Nous avons donc recherché leur influence sur les réactifs les plus utilisés pour l'étude des aciers et des fontes faiblement alliés : le nital (solution diluée d'acide nitrique dans l'alcool éthylique) et le picral (solution diluée d'acide picrique dans l'alcool). Remarquons que l'attaquabilité de certains détails de structure des aciers, en particulier des dislocations, en fonction des traitements thermiques subis par l'échantillon, a été déjà étudiée par H.J. Seemann et U. Benedict (1) et l'influence de la technique des répliques dans le cas de l'observation au microscope électronique par A. Schrader (2).

Ensuite, nous avons essayé de définir les conditions d'emploi du bombardement ionique en métallographie microscopique. Le pouvoir de résolution que nous lui attribuons est trop faible pour mettre en évidence les défauts submicroscopiques et il ne nous semble pas que, dans ce domaine, il puisse se substituer aux méthodes chimiques. Comme, par contre, la nature chimique de l'échantillon affecte très peu son attaquabilité par un faisceau d'ions, on peut espérer pouvoir employer cette méthode dans l'attaque d'alliages de compositions très diverses.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur René FAIVRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy qui nous a dirigé tout le long de nos études, pour les conseils qu'il nous a prodigués et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, qui a bien voulu accepter de présider notre jury de thèse et à qui nous devons notre second sujet. Nous remercions également Messieurs les Professeurs BOLFA et LACOMBE qui ont bien voulu accepter de participer à la constitution de notre Jury.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Monsieur G. ALLARD, Directeur Général de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie (I.R.S.I.D.) et à son représentant à Nancy, Monsieur J. BARON, Directeur du Laboratoire de Réfractaires et Minerais, pour l'aide matérielle qu'ils nous ont généreusement accordée et pour l'intérêt constant qu'ils nous ont témoigné.

Nos remerciements vont également à tous nos camarades de laboratoire pour l'accueil amical qu'ils nous ont réservé.

CHAPITRE I

Application du bombardement ionique à l'attaque des échantillons métallographiques

I - Introduction

Historique

Rappel de la théorie de l'attaque des métaux
par un faisceau d'ions.

II - Le canon ionique

III - Technique expérimentale

IV - Résultats

Métal pur

Fer Armco

Alliages fer-carbone à structure normalisée

Structure du graphite dans les fontes

Aciers trempés

Alliages inoxydables

Alliages divers

V - Observations

Limite de résolution de l'attaque ionique

Température des échantillons pendant l'attaque.

CHAPITRE I

Application du bombardement ionique à l'attaque des échantillons métallographiques

I - Introduction

Historique

En 1948, Don McCutcheon proposait d'utiliser la "pulvérisation cathodique" pour attaquer des échantillons métallographiques (3). Dans ses expériences, il se basait sur les observations de J. Plücker, publiées en 1858 (4). Celui-ci remarquait que si l'on introduit deux électrodes portées à un certain potentiel dans une enceinte à vide, le passage de la décharge électrique s'accompagne d'une perte de poids de la cathode. Ce phénomène, appelé pulvérisation cathodique, est considéré par Kohlschütter (1906) comme une conséquence des chocs produits sur la cathode formant cible, par les ions positifs du gaz résiduel ionisé (5).

Les expériences ont montré que la quantité de matière arrachée dépend de la composition chimique, de la structure cristalline et de l'orientation des cristaux formant la cathode. Ces cristaux seront donc attaqués avec une vitesse différente, mettant ainsi en évidence la structure de l'alliage. On a réussi à attaquer convenablement certains types d'alliages pour l'examen macrographique et micrographique (6).

Cependant, dans cette méthode de pulvérisation cathodique, l'échantillon à attaquer était introduit directement dans le plasma dont les ions possédaient des propriétés mal définies. Ce n'est que lorsqu'on a pu exposer les échantillons à un faisceau d'ions d'une énergie et d'une nature chimique mieux connue, que la technique du bombardement ionique s'est développée de façon considérable. De nombreuses applications de ce procédé ont été proposées et étudiées depuis ou sont en cours d'étude : dégazage des métaux à la température ambiante (7) (8) (9), désorientation d'un réseau cristallin sous l'effet du bombardement (10) (11), action sur l'activité catalytique (12), amincissement des métaux pour observation directe par transparence au microscope électronique (13), attaque micrographique (14) (15) (16), passivation des surfaces, études de diffusion des gaz dans les métaux etc.

Dans ce qui suit, nous nous limiterons à l'étude du bombardement ionique en tant que méthode d'attaque des échantillons métallographiques.

Rappel de la théorie de l'attaque des métaux par un faisceau d'ion

L'expérience montre que l'on ne peut pas considérer la pulvérisation cathodique comme une simple interaction d'un ion avec un atome situé à la surface du métal bombardé. Colombié et Van Choung (17) ont fait des mesures précises du rendement de la pulvérisation (nombre d'atomes éjectés par un ion incident). Ils ont trouvé que ce rendement, fonction de la nature et de l'énergie des ions, de la nature de la cible et des conditions géométriques, est très souvent supérieur à 1 et peut même atteindre des valeurs de l'ordre de quelques dizaines. On a constaté que, dans le cas particulier des métaux, ce rendement augmente assez rapidement lorsque l'énergie des ions croît jusqu'à 15 keV et reste ensuite sensiblement constant entre 15 keV et 100 keV.

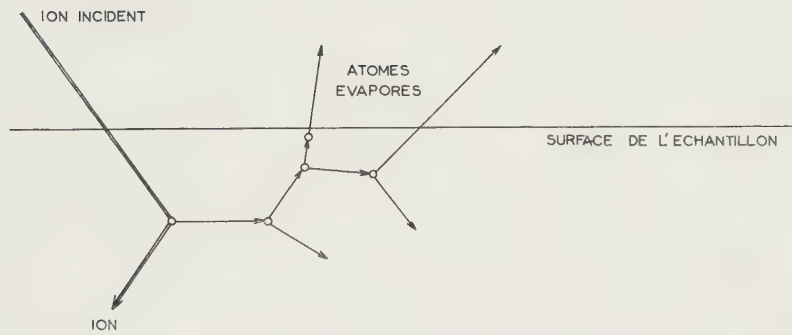
Il faut donc admettre que lors de l'attaque, l'ion pénètre assez profondément dans le cristal avant de heurter un premier atome avec une énergie suffisante pour le déplacer de sa position d'équilibre. Des collisions en chaîne se produisent et ce mouvement se propage dans toutes les directions et en particulier vers la surface où certains atomes sont éjectés définitivement du cristal. La figure 1 planche I représente schématiquement ce transfert de mouvement d'après F. Keywel (18). On doit remarquer que, pour les ions accélérés entre 0 et 40 kV, le choc entre particules peut être traité en mécanique classique, si l'on assimile les particules à des sphères dures (19). Il faut évidemment tenir compte du fait que le mouvement se propage dans un milieu triplement périodique où la densité atomique varie suivant les différentes directions. Silsbee (20) a prouvé que le transfert de mouvement a lieu préférentiellement suivant les directions de densité maximale. Le phénomène est appelé "effet de focalisation" et a été démontré expérimentalement par H.W. Thomson (21).

Cette interprétation de la pulvérisation cathodique implique naturellement une perturbation importante des premières couches atomiques de la surface bombardée. Cette perturbation se manifeste surtout par un échauffement de l'échantillon. Certains auteurs (22) ont aussi constaté l'apparition ou la modification des défauts cristallins, en particulier des dislocations, des lacunes, des défauts d'empilement etc.. Ces perturbations, observables au microscope électronique, sont trop petites pour être décelées au grossissement du microscope optique.

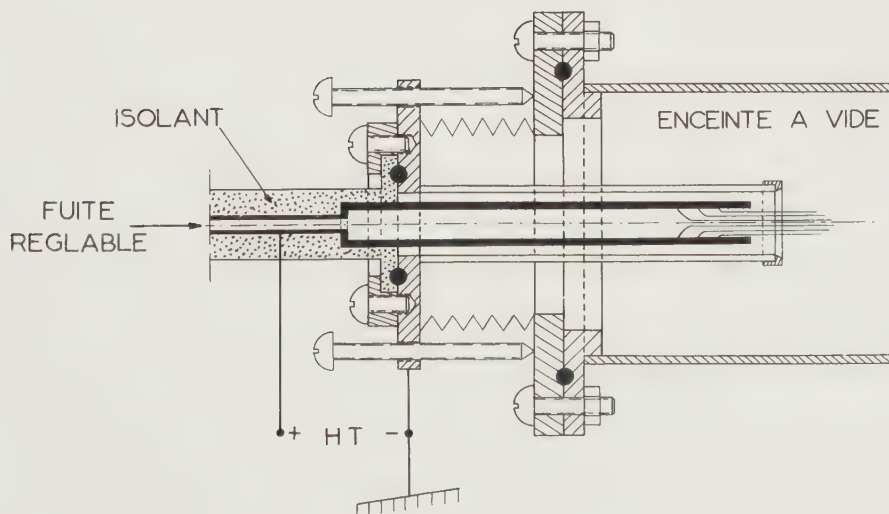
II - Le canon ionique

Nous utilisons comme canon un tube à décharge. Celui-ci est formé essentiellement par deux cylindres creux, coaxiaux (figure 2, planche I), placés dans une enceinte à vide.

Planche I



1 - Théorie de l'attaque ionique d'après F. Keywel (18) :
Interaction entre un ion gazeux et les atomes superficiels du métal



2 - Schéma de principe du canon à ions, orientable, que nous avons réalisé

Le tube intérieur, plus court, forme l'anode ; il est soigneusement isolé de la cathode, mise à la masse. Sur l'extrémité de la cathode on peut monter à l'aide d'un capuchon à vis soit une grille, soit un diaphragme. Le gaz à ioniser est introduit dans le canon par un robinet de fuite réglable.

A la mise sous tension, pour une pression et une tension convenables, une décharge s'établit dans le volume délimité par les deux électrodes. Il se forme des ions positifs qui se dirigent vers la cathode. Certains de ces ions vont frapper la cathode et provoquent une émission d'électrons secondaires. Ces électrons sont attirés à leur tour vers l'anode et ionisent, sur leur parcours, d'autres atomes du gaz. C'est ce processus qui entretient la décharge. Il n'est pas nécessaire d'avoir une autre source d'électrons, ni d'appliquer un champ magnétique pour allonger leur trajectoire en vue d'augmenter la probabilité de choc entre un atome du gaz et un électron.

Les ions sortis du corps du canon forment un faisceau qui reste focalisé sur une longueur de quelques centimètres aussi bien dans le vide primaire que dans le vide secondaire (16). L'ensemble anode-cathode forme une lentille électrostatique rudimentaire et il suffit de faire varier la courbure de l'extrémité de la cathode pour faire varier la convergence du faisceau.

L'ensemble du canon est monté sur l'enceinte à vide par l'intermédiaire d'un tombac, ce qui permet d'une part d'orienter le faisceau sur la partie choisie de la cible, d'autre part de faire, lorsque c'est nécessaire, un balayage de l'échantillon à attaquer.

Pour un canon de construction donnée et pour un gaz donné, les conditions d'auto-alimentation de la décharge dépendent de la pression régnant à l'intérieur du canon et de la tension appliquée aux électrodes. Nous avons résumé ces

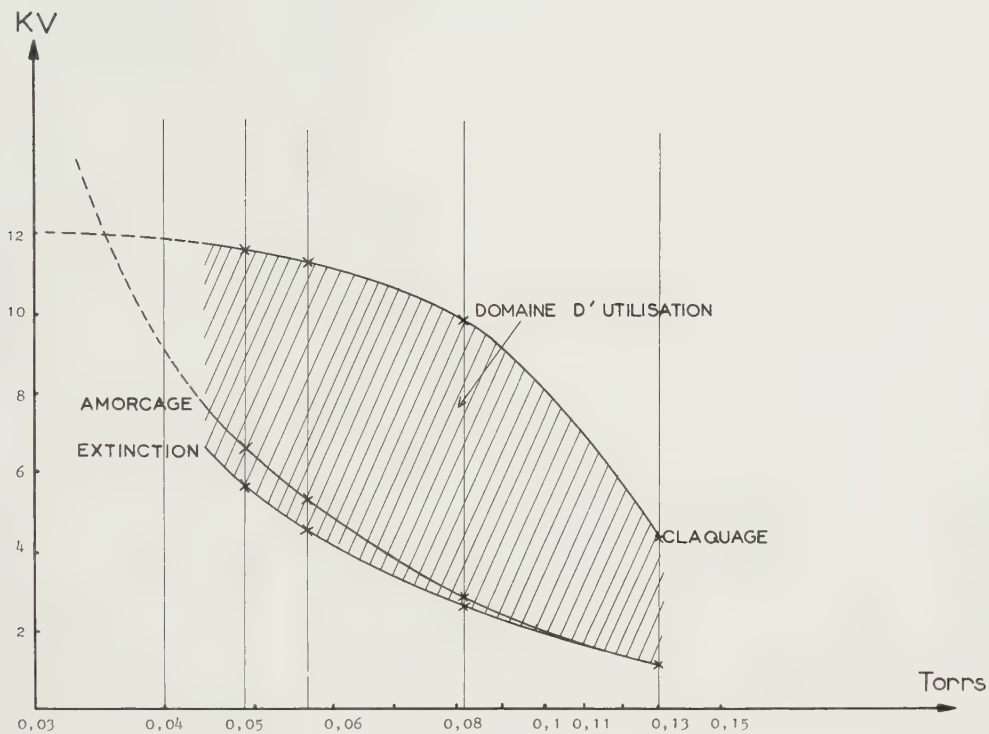
conditions pour notre canon basse tension sur le graphique de la figure 3, planche II). La distance anode-cathode est d'un millimètre ; la surface libre de la grille utilisée comme cathode représente 45 % de la surface totale ; le gaz ionisé est de l'air. Nous portons en abscisses la pression et en ordonnées la tension appliquée aux électrodes. La valeur maximale de la tension est la tension de claquage du condensateur formé par le tube à décharge et sa valeur minimale la tension de désamorçage de la décharge. La tension de claquage augmente rapidement lorsque la pression diminue puis tend asymptotiquement vers une valeur de l'ordre de 12 kV atteinte pour une pression voisine de $3 \cdot 10^{-2}$ torrs. On peut la faire croître en augmentant la distance anode-cathode et réaliser ainsi des canons fonctionnant sous plusieurs dizaines de kilovolts.

La tension pratique d'amorçage est, dans le domaine des faibles pressions, légèrement supérieure à la tension d'extinction du faisceau (figure 3, planche II). La limite d'emploi du canon côté haute tension et basses pressions est déterminée par l'intersection des courbes d'amorçage et de claquage. En pratique, seul le domaine hachuré est utilisable par suite, d'une part, des imperfections géométriques du canon, d'autre part, des atomes étrangers qui peuvent se trouver dans le gaz à ioniser.

Les conditions de pression à l'intérieur du canon étant ainsi déterminées et réglées à l'aide du robinet de fuite, on peut travailler avec l'installation de deux façons différentes :

- a) On fait régner dans toute l'enceinte à vide la même pression qu'à l'intérieur des électrodes, en fixant à l'extrémité de la cathode une grille. Ce vide peut être réalisé avec une pompe à palettes. La surface libre de la grille-cathode pouvant être comprise entre 20 et 50 %, ce montage assure un rendement ionique élevé : pour un débit total de 10 mA, le débit ionique utilisé au bombardement de la cible est voisin de 2 à 5 mA.

Planche II



3 - Recherche des conditions de fonctionnement du canon à ions représenté sur la figure 2, pl. I - Nous avons porté en abscisses la pression en torrs et en ordonnées la tension d'accélération en kilovolts.
Distance anode-cathode : 1 mm.

b) Si, par contre, on veut travailler dans un vide plus poussé, par exemple pour assurer de meilleures conditions à la propagation des ions pendant l'attaque, il faut séparer l'espace du canon et l'espace d'utilisation par un diaphragme de faible conductance. Ceci permet d'avoir, dans le canon lui-même, une pression convenant à son fonctionnement et, dans l'enceinte renfermant l'échantillon, une pression beaucoup plus faible de l'ordre de 10^{-5} torrs par exemple. Le débit ionique utile est alors très faible, de l'ordre de quelques dizaines de μ A.

III - Technique expérimentale

Les échantillons, préalablement polis mécaniquement, sont placés à l'intérieur de l'enceinte à vide. La surface à attaquer est à 5 mm du canon. On l'incline de 45° environ par rapport au faisceau. Ils sont mis à la terre. La qualité du poli d'élaboration préalable de la surface est d'une importance secondaire car le gravage ionique est suffisamment profond pour faire disparaître les rayures fines laissées par l'alumine 3 heures.

L'intensité du faisceau ionique présente une symétrie de révolution autour de l'axe du canon. Dans une section droite, elle diminue rapidement lorsque l'on va de l'axe vers les bords. La zone attaquée forme donc un cratère. Nous prenons les micrographies dans la région où le relief nous semble correspondre le mieux à la texture de l'échantillon. Dans ces conditions, le temps d'attaque est compris entre 1 et 3 heures.

Les microstructures développées par attaque ionique sont photographiées au microscope métallographique avec un éclairage incliné de 2° par rapport à l'axe optique. Ce procédé accentue l'effet de relief. Les micrographies seules ne permettent pas de déterminer quel détail de la structure est en creux ou en relief par rapport à l'autre. Pour les alliages biphasés, nous l'avons déterminé à l'aide d'empreintes de microdureté.

Sauf mention spéciale, toutes les micrographies présentées dans ce chapitre sont faites sur des échantillons attaqués sous faible pression d'air en utilisant le canon en vide primaire.

IV - Résultats

a) Mise en évidence des lignes de glissement dans un métal pur

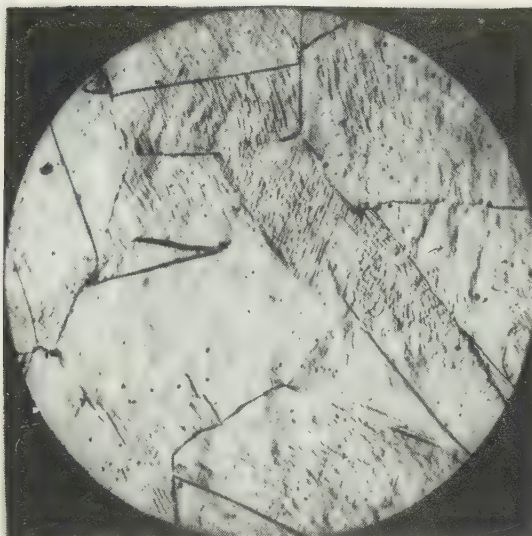
L'attaque ionique est très sensible aux défauts de structure des métaux et en particulier aux effets de la déformation plastique. A l'échelle du microscope optique, elle met en évidence, d'une façon souvent très nette, les lignes de glissement. La figure 4, planche III est une micrographie d'un échantillon de cuivre pur laminé jusqu'à un taux de réduction de 30 %. On observe nettement les lignes de glissement dans la plupart des grains. Dans certains grains, on observe même des glissements dans deux directions différentes.

b) Fer Armco

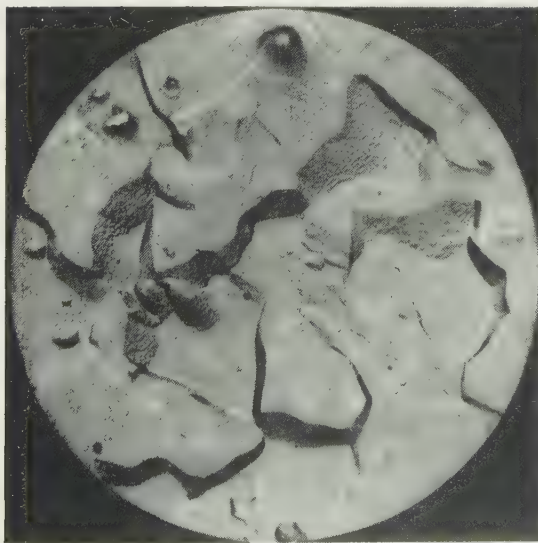
La micrographie de la figure 5, planche III montre un échantillon de fer Armco que nous avons légèrement surattaqué pour bien faire ressortir certaines caractéristiques de l'attaque ionique. On peut constater que les grains sont fortement mis en relief. Ce relief est dû au fait que le taux de pulvérisation de chaque grain dépend de son orientation par rapport au faisceau. Sur certains grains, l'apparition d'un dessin en escalier est la conséquence de l'effet de focalisation : les plans perpendiculaires aux directions de densité maximale sont mis en évidence.

Sur le bord de la micrographie on observe un trou profond qui provient de la destruction d'une grosse inclusion d'oxyde. Cette inclusion a été pulvérisée avec une vitesse beaucoup plus grande que la vitesse d'attaque de la matrice métallique. Le trou est nettement plus grand que l'inclusion primitive.

Planche III



4 - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Cuivre laminé jusqu'à un taux de réduction de 30 %. Les joints de grains et les lignes de glissement sont parfaitement mis en évidence.
 $G = \times 400$



5 - Attaque ionique, $V = 5$ KV. Fer Armco. Attaque excessive des joints de grains et apparition de facettes parallèles aux plans de densité maximale. Le trou profond correspond à une inclusion pulvérisée par l'attaque.
 $G = \times 400$

Ce fait rend l'interprétation des micrographies difficile en ce qui concerne les inclusions que l'on rencontre si fréquemment dans les métaux de fabrication industrielle.

c) Alliages fer-carbone à structure ferrite-perlite

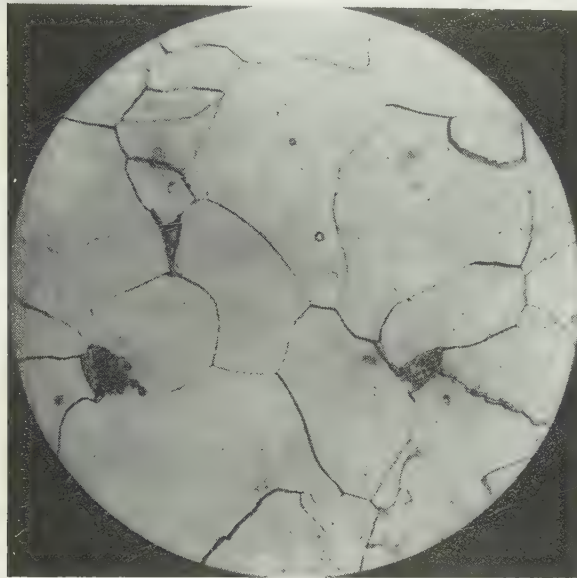
La figure 6, planche IV permet de comparer la microstructure d'un acier à 0,1 % C, développée dans le cas a par l'attaque classique au nital à 4 % et dans le cas b par bombardement ionique. L'attaque au nital (figure 6a) met en évidence la structure typique de cet acier : les joints de grains de ferrite, avec quelques petits îlots de perlite et un peu de cémentite intergranulaire. Les petits points noirs correspondent aux inclusions ou aux petits globules de cémentite précipités à l'intérieur de la ferrite.

Ces mêmes éléments de structure sont encore visibles, bien que moins contrastés, après attaque ionique (figure 6b). Les joints de grains apparaissent clairs ou foncés, suivant l'inclinaison du joint par rapport à la lumière. L'importance des inclusions d'oxyde est exagérée comme dans le cas du fer Armco (figure 5, planche III). Nous avons aussi constaté que la cémentite est en creux par rapport aux grains de ferrite.

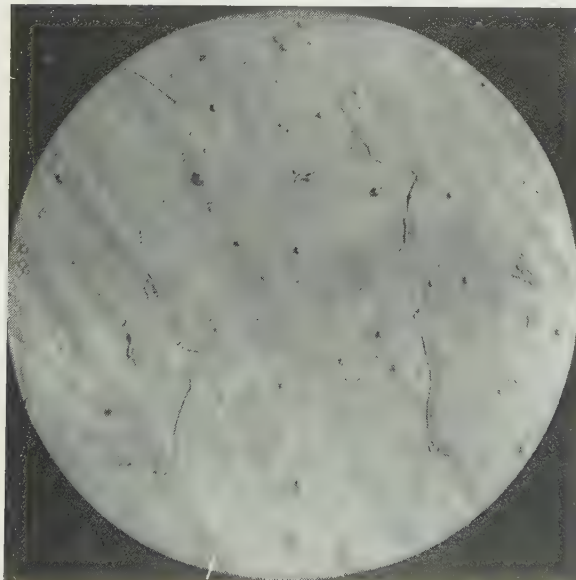
Nous avons rassemblé sur la figure 7, planche V les micrographies d'un échantillon d'acier à 1,5 % C, brut de coulée. Le nital a développé la structure perlitique à côté de grosses aiguilles de carbure, qui rappellent la structure de Widmanstädten (figure 7a). La structure du même acier, après attaque ionique, est représentée sur la figure 7b. Les aiguilles de carbure sont encore identifiables. Par contre, l'aspect de la perlite dépend beaucoup de l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la surface de l'échantillon. Sur la figure 7b, l'inclinaison de ces lamelles provoque, dans tous les grains perlitiques, une structure en escalier que l'on pourrait confondre avec les facettes développées dans la ferrite par l'effet de focalisation (figure 5, planche III).

Planche IV

Comparaison de l'attaque ionique et de l'attaque classique au nital dans le cas d'un acier normalisé à 0,1 % de carbone.



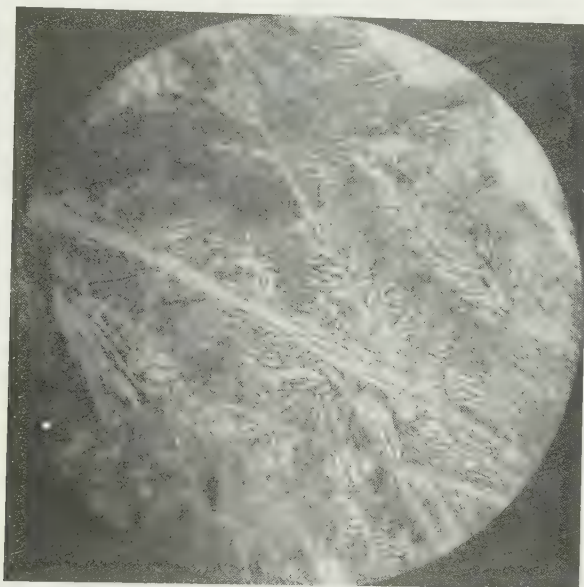
6a - Attaque au nital. Acier à 0,1 % de carbone - G = $\times 400$



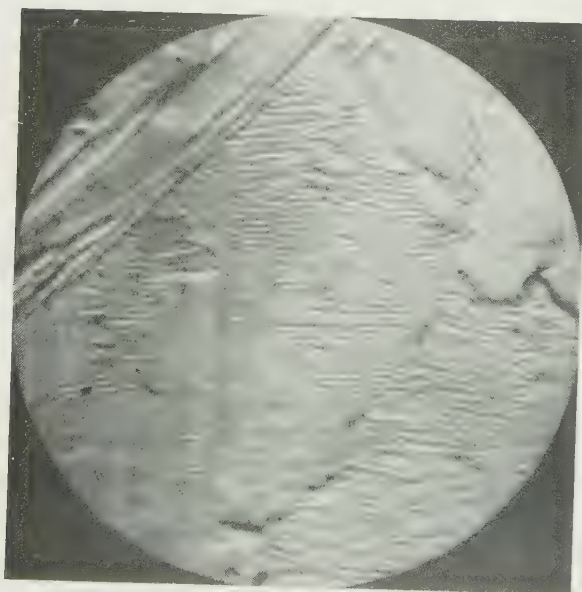
6b - Attaque ionique, V = 5 KV. L'attaque ionique révèle difficilement les îlots de perlite. G = $\times 400$

Planche V

Comparaison de l'attaque ionique et de l'attaque classique au nital dans le cas d'un acier synthétique à 1,5 % de carbone.



7a - Attaque au nital. Acier à 1,5 % de carbone, brut de coulée. G = $\times 400$



7b - Attaque ionique, V = 5 KV. Acier à 1,5 % de carbone, brut de coulée. L'attaque ionique conduit encore à un contraste plus faible que l'attaque chimique dans le cas de la perlite. G = $\times 400$

Une autre plage perlitique du même échantillon est représentée à plus fort grossissement sur la figure 8, planche VI. Les lamelles de cémentite sont perpendiculaires à la surface bombardée. On retrouve l'aspect habituel de la perlite. Là encore, la cémentite est en creux par rapport à la matrice.

Ces exemples montrent que la technique du bombardement ionique convient beaucoup moins à la révélation des structures perlitiques que l'attaque chimique classique.

d) Structure du graphite dans les fontes

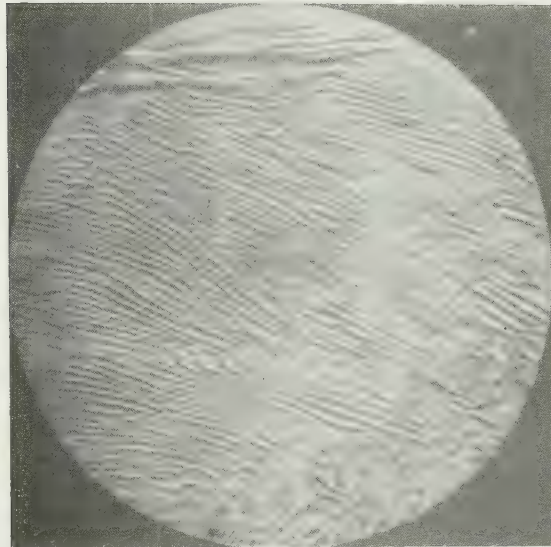
Le bombardement ionique permet d'obtenir des résultats remarquables dans la mise en évidence de la microstructure des substances non métalliques. Nous avons profité de cette particularité pour attaquer le graphite dans une fonte à graphite sphéroïdal. L'observation de la sphérulite en contraste interférentiel après l'attaque montre clairement une structure radiale autour d'un noyau (figure 9, planche VI). Le graphite est attaqué beaucoup plus rapidement que la matrice et apparaît en creux ; il n'est pas possible de mettre au point à la fois sur le graphite et sur la matrice.

e) Aciers trempés

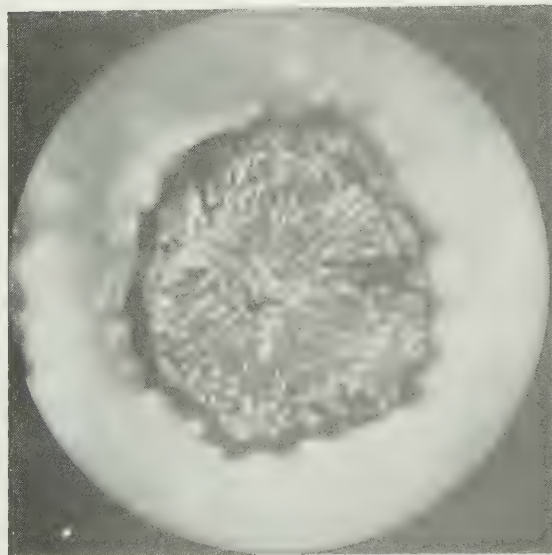
Les micrographies de la figure 10, planche VII montrent, à des grossissements différents, la microstructure d'un acier à 1,5 % C développée, après trempe martensitique, par bombardement ionique.

La figure 10a permet de voir, dans une matrice d'austénite retenue, des aiguilles de martensite qui ont un contraste différent dans chaque ancien grain d'austénite. Notre méthode permet d'évaluer la grosseur du grain austénitique sans faire subir à l'échantillon un traitement thermique du genre de celui que nécessitent les méthodes classiques par cémentation ou nitruration.

Planche VI



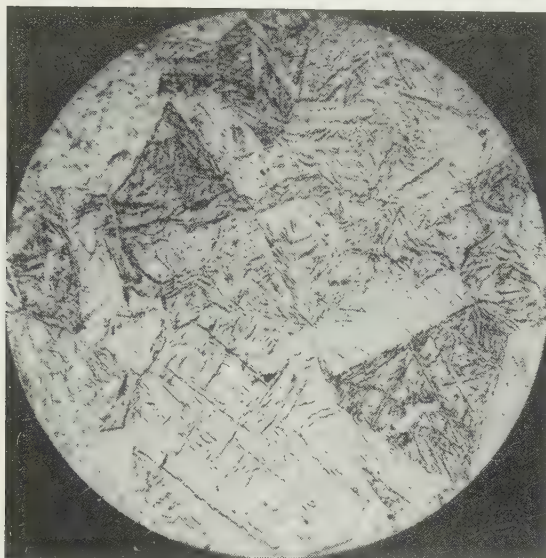
8 - Attaque ionique, $V = 5$ KV. Acier à 1,5 % de carbone, brut de coulée. Cas particulier où les lamelles de cémentite sont perpendiculaires à la surface d'observation : le contraste est beaucoup meilleur dans ce cas. $G = \times 1000$



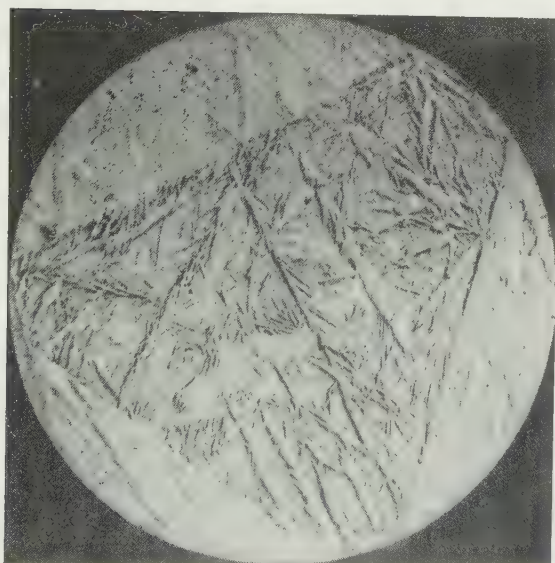
9 - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Fonte à graphite sphéroïdal. La structure radiale de la sphérulite mise en évidence par l'attaque peut être observée en contraste interférentiel. $G = \times 1000$

Planche VII

Attaque ionique de la martensite. Les anciens grains d'austénite sont mis en évidence



10a - Attaque ionique, $V = 5$ KV. Acier à 1,5 % de carbone, trempé à l'eau. $G = \times 100$



10b - Attaque ionique, $V = 5$ KV. Acier à 1,5 % de carbone, trempé à l'eau. $G = \times 400$

La figure 10b montre les aiguilles de martensite du même acier à plus fort grossissement. Le fait que l'attaque ionique révèle les joints austénitiques facilite l'étude des relations d'orientation entre martensite et austénite. Nous avons pu montrer que la martensite est en creux par rapport à l'austénite retenue.

f) Alliages inoxydables

Sous ce titre, nous traiterons les alliages dont l'attaque chimique est rendue très délicate par leur grande résistance à la corrosion.

La figure 11, planche VIII, montre la structure d'un acier inoxydable à 18 % Cr et 8 % Ni, laminé à chaud et légèrement recuit. Les joints de grains sont bien développés et apparaissent en clair ou en foncé suivant leur inclinaison par rapport au faisceau lumineux. Dans quelques grains, des traces de lignes de glissement sont encore visibles, ce qui laisse penser que la recristallisation n'est pas complète.

Les alliages du type "INCONEL" sont très difficiles à attaquer correctement avec des réactifs chimiques. La micrographie de la figure 12, planche VIII, présente la structure d'un de ces alliages, titrant 80 % Ni, 15 % Cr et 5 % Fe, telle qu'elle est développée par bombardement ionique. L'échantillon est un morceau de tôle laminé à chaud et recuit.

L'examen micrographique des alliages or-cuivre est extrêmement difficile d'une part à cause de leur inaltérabilité, d'autre part parce que les phases qu'ils renferment ont des propriétés très voisines. Ces alliages peuvent être attaqués à l'aide d'oxydants très énergiques comme l'eau régale bouillante ou le brome pur, dont l'attaque est très difficile à régler. Dans le cas de l'eau régale, la composition précise du réactif et la température convenable dépendent de la composition et de la structure de l'alliage (23). Par contre, l'attaque ionique révèle facilement ces structures.

Planche VIII

Application de l'attaque ionique à des alliages inoxydables du type austénitique.



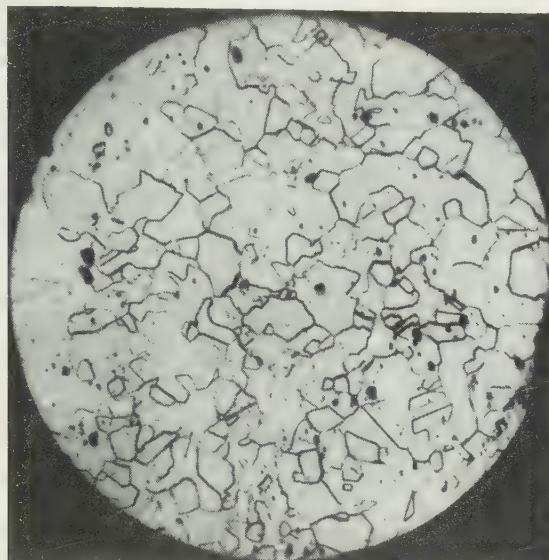
11 - Attaque ionique, $V = 5$ KV. Acier inoxydable à 18 % Cr, 8 % Ni. $G = \times 400$



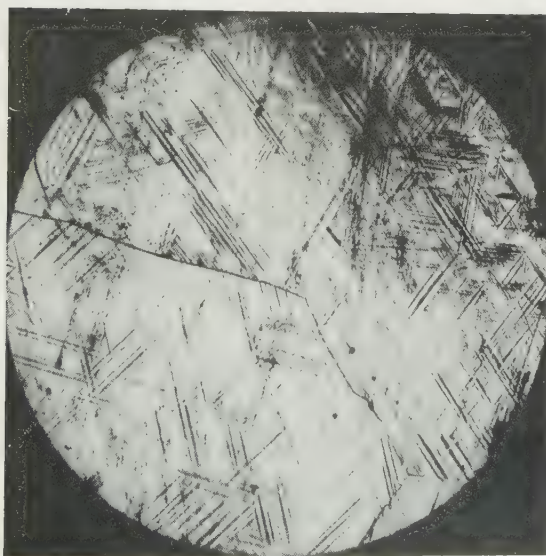
12 - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Alliage "Inconel" à 80 % Ni, 15 % Cr, 5 % Fe. $G = \times 700$

Planche IX

Application de l'attaque ionique dans le cas des alliages de métaux précieux



13a - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Alliage à 45 at. % Cu, 50 at. % Au, 5 at. % Ni. Phase alpha (désordonnée).
 $G = \times 400$



13b - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Alliage à 50 at. % Au, 45 at. % Cu, 5 at. % Ni. Phase I (ordonnée).
 $G = \times 400$

En particulier, les clichés 13a et 13b, planche IX montrent que la phase alpha (désordonnée) et la phase I (ordonnée quadratique) d'un alliage ternaire or-cuivre-nickel à 50 at. % Au, 45 % Cu, 5 % Ni, ont des structures très différentes. La phase alpha (figure 13a) est constituée par des cristaux équiaxes présentant l'habitus maclé caractéristique des métaux cubiques à faces centrées alors que la phase I (figure 13b) se trouve sous la forme de cristaux équiaxes présentant une sous-structure formée de lamelles aux contours parfaitement linéaires. Ces lamelles sont peut être des micromacles.

g) Alliages divers

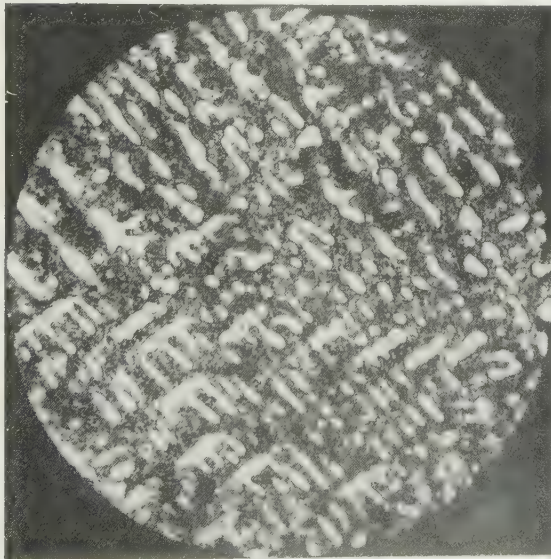
Le bombardement ionique nous a permis de développer convenablement la microstructure de ferroalliages de différentes compositions. La micrographie 14, planche X en montre un exemple : dans un alliage titrant 51 % de Fe et 49 % de Mo, les cristaux primaires de la solution solide de Fe dans le Mo se détachent en relief sur le fond péritectique formé par la solution solide du molybdène dans le fer et le composé intermétallique Fe_3Mo_2 .

Dans le cas des alliages mous, l'attaque par bombardement ionique se révèle d'une efficacité remarquable dans l'élimination de la couche de Beilby. Alors que le procédé classique consiste à faire alterner des polissages par abrasion et des attaques chimiques, le procédé ionique permet d'effectuer l'attaque en une seule opération. Après un simple polissage mécanique classique allant jusqu'à l'alumine 3 heures, on procède à un bombardement d'une durée de l'ordre de 3 heures. Le gravage ionique est si profond que la couche déformée est complètement détruite. Dans le cas d'un alliage Pb-Cd à 40 % (figure 15, planche X), les cristaux primaires de cadmium sont mis en relief par rapport à l'eutectique dont la structure fine est parfaitement résolue.

Planche X



14 - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Alliage à 51 % Fe, 49 % Mo. Les cristaux primaires de la solution solide de fer dans le molybdène sont en relief sur le fond péritectique composé de cette solution solide et du composé intermétallique Fe_3Mo_2 . $G = \times 400$



15 - Attaque ionique, $V = 8$ KV. Alliage à 60 % Pb, 40 % Cd. Les cristaux primaires Cd sont en relief sur le fond péritectique Pb-Cd. $G = \times 400$.

V - Observations

Limite de résolution de l'attaque ionique

Nous appelons limite de résolution d'une attaque micrographique, le diamètre ou la distance des plus fins détails que cette attaque est capable de mettre en évidence. Si la surface attaquée est observée au microscope électronique par l'intermédiaire d'une réplique en carbone, il faut aussi tenir compte de la limite de résolution propre de la réplique que l'on évalue habituellement à $50 \text{ \AA}$, dans le cas le plus favorable.

Considérons un échantillon constitué par une phase φ_1 jouant le rôle de matrice et une phase dispersée φ_2 formée de particules de petite taille et étudions son comportement au cours de l'attaque ionique (figure 16, planche XI). Nous appelons V_1 et V_2 les valeurs moyennes des vitesses de pulvérisation respectives des deux phases dans la direction normale à la surface du métal. Soit x l'épaisseur totale d'une particule de la phase φ_2 et Δx la dénivellation entre les surfaces libres des phases φ_1 et φ_2 après une attaque de durée Δt . Nous supposons en outre que, dans la direction normale au plan de la figure, la particule de la phase φ_2 a une dimension très grande par rapport à x . Pour que cette particule soit visible sur une réplique, il faut, dans le cas où l'évaporation du carbone est faite sous une incidence de 45° , que Δx soit supérieure à $50 \text{ \AA}$. Nous pouvons donc écrire la condition de perception de φ_2 sur la réplique :

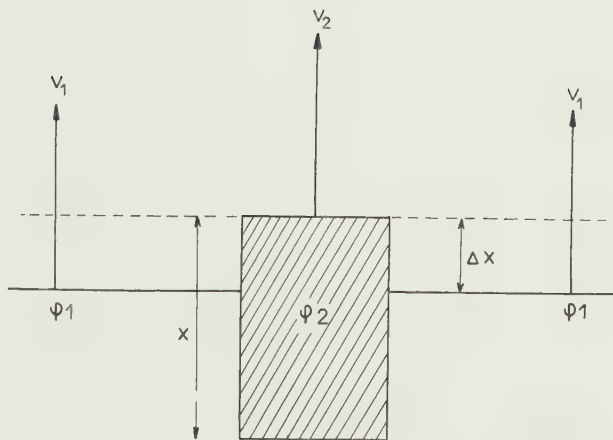
$$(V_1 - V_2) \Delta t = \Delta x \gg 50 \text{ \AA}$$

Il est évident qu'il est nécessaire que cette dénivellation soit atteinte avant que la phase φ_2 soit complètement pulvérisée, ce qui donne l'inégalité :

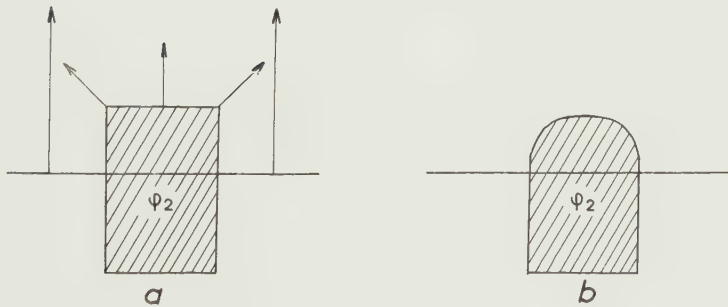
$$x - 50 \text{ \AA} \gg V_2 \Delta t :$$

Dans le cas de l'attaque chimique V_2 est le plus souvent pratiquement nul ou négligeable par rapport à V_1 . On peut mettre en

Planche XI



16 - Schéma de principe de la pulvérisation d'une particule de précipité ψ_2 que l'on désire dégager de la matrice ψ_1 .
 V_1 et V_2 représentent les vitesses de pulvérisation de chacune des deux phases.



17 - Une particule dégagée de la matrice par attaque ionique voit ses bords s'arrondir par suite d'une pulvérisation de ses faces latérales au fur et à mesure de leur émer-sion.

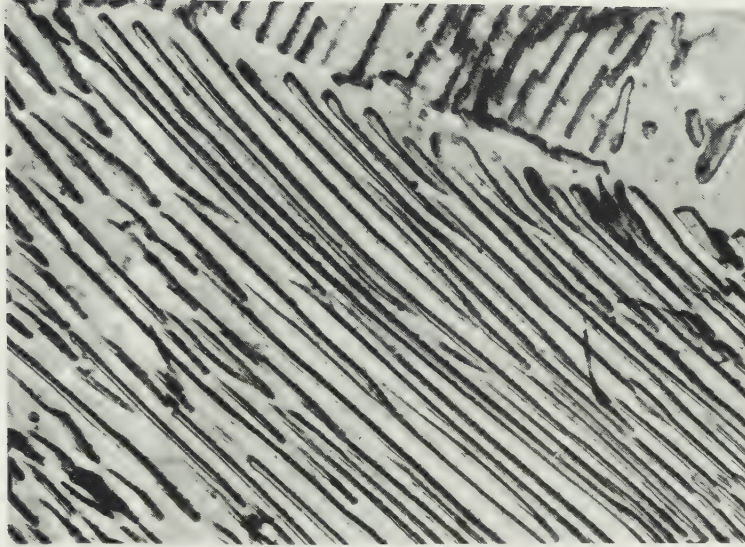
relief la particule de phase φ_2 quelle que soit sa taille dès l'instant qu'elle est supérieure à $50 \text{ \AA}$ dans la direction normale à la surface. Il n'en va pas de même dans le cas de l'attaque ionique. V_1 et V_2 varient beaucoup avec l'orientation cristallographique des phases et ont parfois des valeurs très voisines. Dans ce cas $V_1 - V_2$ est faible et il faut une durée d'attaque Δt très grande pour provoquer une dénivellation Δx supérieure à $50 \text{ \AA}$. Dans certains cas particulièrement défavorables, Δx possède une valeur inférieure à $50 \text{ \AA}$ lorsque la particule est entièrement pulvérisée.

C'est ainsi que Haymann (24) a montré, par le calcul, que dans le cas d'un alliage Cu-Al à 11,7 % d'aluminium, il n'est pas possible de déceler par attaque ionique des particules de précipités inférieures à $500 \text{ \AA}$.

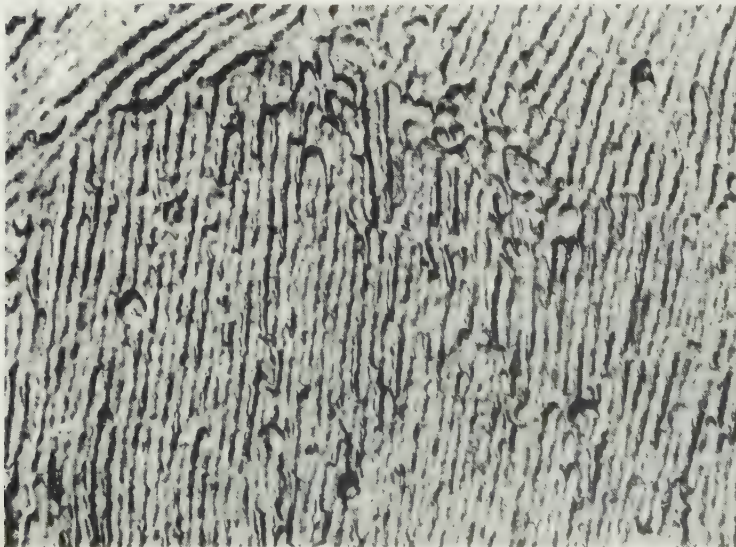
Un autre phénomène limite le pouvoir de résolution de l'attaque ionique : elle arrondit considérablement les contours des particules qu'elle dégage par suite d'une pulvérisation des faces latérales libérées par la disparition de la matrice (figures 17a et 17b, planche XI). Ainsi les répliques présenteront un contraste inférieur à ce qu'on pourrait attendre.

Ce phénomène est clairement mis en évidence sur les micrographies de la planche XII. Elles représentent la structure d'un acier de composition eutectoïde, traité de façon à obtenir une perlite lamellaire très fine. La figure 18a, planche XII est la micrographie électronique de cet acier, attaqué au picral à 4 %, réalisée par l'intermédiaire d'une réplique en carbone. On y distingue parfaitement les lamelles de cémentite dont la distance minimale est de l'ordre de $800 \text{ \AA}$. La figure 18b, planche XII montre le même échantillon attaqué par bombardement d'ions A^+ . On peut tout juste discerner les lamelles de l'agrégat ferrite-cémentite. Les lamelles sont beaucoup plus arrondies dans ce cas qu'après l'attaque chimique.

Planche XII



18a - Attaque au picral à 4 %. Acier eutectoïde. Micrographie électronique par réplique au carbone. La distance minimale des lamelles de cémentite est de 800 Å environ.
G = $\times 16.000$



18b - Attaque ionique, ions A^+ , V = 8 KV. Micrographie électronique par réplique au carbone. Acier eutectoïde, plage semblable à celle qui est représentée sur la figure 18a. G = $\times 16.000$

Ces considérations et nos expériences semblent indiquer que la limite de résolution de l'attaque ionique est de l'ordre de 500 à 800 Å et qu'elle est fonction à la fois de la nature de l'alliage considéré et de l'orientation cristallographique des cristallites dans un même échantillon.

Température des échantillons pendant l'attaque.

La température de nos échantillons mesurée près de la surface attaquée était, pendant le bombardement, d'environ 80°C. Elle dépend de la vitesse d'évacuation de la chaleur, donc de la taille et de la forme de l'échantillon, de sa conductivité thermique, etc.. En ce qui concerne la température des couches atomiques touchées effectivement par le bombardement, elle est très difficile à déterminer. Il est vraisemblable que l'agitation des atomes de cette couche, provoquée par le bombardement, entraîne des conséquences semblables à celles que provoque une agitation thermique ordinaire : formation de microprécipités, apparition de défauts dans le réseau cristallin, etc...

CHAPITRE II

Influence de l'addition d'agents mouillants sur la qualité de l'attaque micrographique des aciers par le nital et le picral

I - Introduction

II - Méthodes expérimentales

Choix et structure des échantillons de référence

Polissage et attaques des échantillons

Réactifs utilisés

III - Résultats obtenus avec des réactifs de composition

différente

Influence de l'hydrogène libéré pendant l'attaque

Influence des agents mouillants sur les bulles
d'hydrogène

Influence des agents mouillants sur l'aspect de la
matrice

Influence des agents mouillants sur l'attaque des
précipités.

IV - Application : étude par micrographie électronique du vieillissement de la ferrite grâce à l'emploi du picral C

CHAPITRE II

Influence de l'addition d'agents mouillants sur la qualité
de l'attaque micrographique des aciers par le nital et le
picral

I - Introduction

Les réactifs d'attaque les plus utilisés en microscopie métallographique et plus particulièrement en micrographie du fer et des aciers, sont des solutions diluées d'acides ou de sels dans certains solvants organiques miscibles à l'eau, notamment les alcools éthyliques et méthyliques.

Une première raison de ce choix est la faible ionisation des acides ou des sels en milieu organique. L'attaque est uniforme, lente et souvent facile à contrôler et à régler. Nous pensons qu'un autre facteur important est le pouvoir mouillant du réactif qui est considérablement accru lorsque l'on passe d'une solution aqueuse (tension superficielle de l'eau $\gamma_{20^{\circ}\text{C}} = 72,75$ dynes/cm) à une solution alcoolique (pour l'alcool éthylique $\gamma_{20^{\circ}\text{C}} = 22,75$ dynes/cm) ou à une solution dans l'éther éthylique ($\gamma_{20^{\circ}\text{C}} = 17,01$ dynes/cm) (25).

Il semble évident que toute addition provoquant des modifications de la tension superficielle doit modifier les conditions de l'attaque et en particulier son uniformité tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle submicroscopique. Cette uniformité est également liée aux propriétés de la surface et ne peut être réalisée, de façon parfaite, que sur la surface d'un cristal unique de métal pur ne présentant aucun défaut de structure.

Aussi nous sommes nous proposé d'utiliser des agents tensioactifs. Notre choix, parmi les très nombreux modificateurs de tension superficielle connus, a été guidé par la double condition d'une grande solubilité dans l'alcool et d'une certaine stabilité en présence d'acides dilués ou d'oxydants du type acide nitrique dilué.

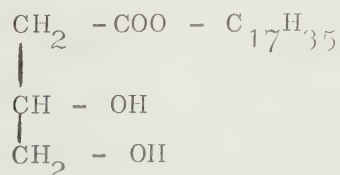
On sait qu'en solution aqueuse, les molécules des agents tensioactifs les mieux caractérisés sont linéaires et présentent à une extrémité un radical hydrophile et à l'autre extrémité un radical hydrophobe. Suivant la nature ionique du radical hydrophile, on les classe en agents anioniques (A), en agents cathioniques (C) et en agents non ioniques (N). C'est ainsi que le stéarate de sodium, $C_{17}H_{35}COONa$, qui s'ionise en solution aqueuse suivant le schéma :



est un exemple typique d'agent tensioactif anionique, alors que le chlorure decétylpyridine $C_{16}H_{33}N$ , qui s'ionise en



est un agent cathionique et le monostéarate de glycérine,



qui ne s'ionise pas, est un exemple d'agent non-ionique.

En pratique, nous avons tout d'abord choisi parmi les agents tensio-actifs ceux qui nous ont paru les mieux définis au point de vue chimique et les plus représentatifs de leur groupe ionique. Ce sont : le monostéarate de polyéthylène, glycol, agent non-ionique (N), le benzène sulfonate de sodium,

agent anionique (A), le chlorure de n-hexadécilpyridine, agent cathionique (C). Nous avons ensuite essayé le teepol et le polyéthoxyéther d'alkyl-phénol qui sont des mélanges complexes que l'on peut se procurer couramment dans le commerce.

Nous avons essayé de déterminer le pouvoir mouillant de nos réactifs additionnés de ces différents agents tensioactifs, soit par mesure directe de la tension superficielle à l'aide d'un tube capillaire, soit par mesure de l'angle de raccordement d'une gouttelette placée sur une surface de fer poli électrolytiquement. Dans le premier cas, la hauteur d'ascension était si faible que sa valeur n'était pas significative ; dans le second la gouttelette s'étalait totalement sur la surface polie et nous n'observions pas un angle de raccordement mesurable. On peut déduire de ces essais que la tension superficielle de nos réactifs ainsi modifiés était pratiquement négligeable.

II - Méthodes expérimentales

Choix et structure des échantillons de référence (fer et acier)

Pour comparer l'effet des différents réactifs et étudier l'influence éventuelle des agents mouillants, nous avons choisi un acier non allié, à faible teneur en carbone, donc constitué de ferrite, de très peu de carbures et de quelques inclusions, notamment des oxydes. Notre choix a été orienté par le fait qu'il est relativement facile de provoquer dans cet acier, par des traitements thermiques appropriés, des variations de structure telles que décoration de dislocations, formation de microprécipités, etc.. Nous avons espéré que ces fines variations de structure se prêtent particulièrement bien à l'étude comparative des réactifs. D'autre part, les inclusions d'oxyde mises à nu par l'attaque, nous permettront de

tirer les conclusions sur le relief des micrographies électroniques.

Comme terme de comparaison, nous avons choisi le fer électrolytique. La composition chimique de ces deux matériaux figure dans le Tableau I :

Tableau I

	C %	N ₂ %	Mn %	Ni %	Cr %	P %	S %
Fer (échantillon 1)	0,002	0,003	-	-	-	0,0001	-
Acier (échantil. 2 et 3)	0,077	0,0062	0,356	0,066	0,028	0,008	0,0028

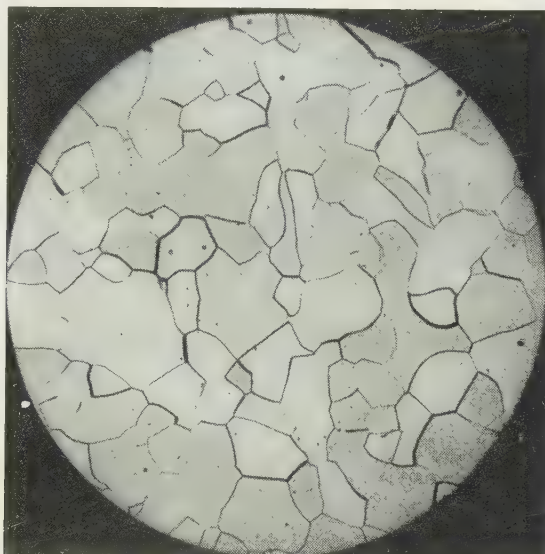
A partir de ces deux matériaux, chimiquement assez différents, nous avons élaboré trois types d'échantillons qui se distinguent par des traitements thermiques différents. On peut caractériser leurs états de structure de la façon suivante :

Echantillon 1 : Fer

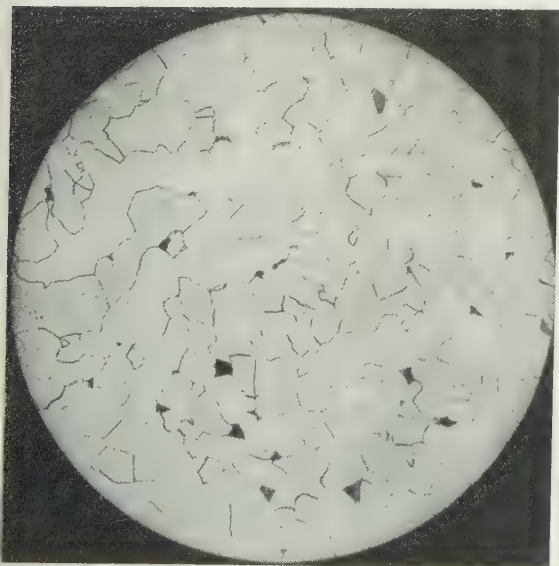
Ce métal nous est livré à l'état fortement écroui sous la forme de baguettes étirées de 5 mm de diamètre. Nous avons fait subir à ces échantillons un recuit sous vide dans le domaine Y, à 950°C, suivi d'un refroidissement lent dans le four. Nous avons ainsi obtenu une structure ferritique recristallisée. Schmidtman et ses collaborateurs (26) indiquent, pour un métal de pureté comparable, ayant subi le même traitement de recristallisation, une densité de dislocations comprise entre 10^6 et 10^8 par cm^2 . Ces dislocations ne peuvent pas être décorées de façon importante à cause de la pureté relative du métal. Elles sont partiellement rassemblées dans des sous-joints que l'on observe sur la micrographie 19, planche XIII.

Planche XIII

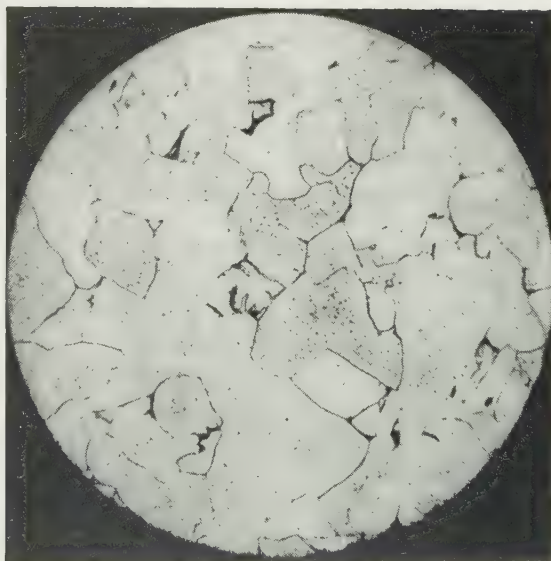
Micrographies optiques des échantillons de référence. Attaque au picral à 4 %



19 - Echantillon 1 : fer électrolytique. $G = \times 400$



20 - Echantillon 2 : acier industriel
à l'état trempé. $G = \times 400$



21 - Echantillon 3 : acier industriel
trempé puis revenu. $G = \times 800$

Echantillon 2 : Acier trempé

Les échantillons de cet acier de fabrication industrielle (acier Thomas calmé à l'alumine) ont d'abord été portés à 950°C pour mettre en solution dans la phase γ les éléments à durcissement structural comme le carbone et l'azote. Après un maintien de 20 minutes à cette température, ils étaient trempés puis maintenus pendant 30 minutes dans un bain de plomb à 720°C et enfin trempés à l'eau salée. Nous avons ainsi obtenu une structure ferritique sursaturée en carbone et en azote avec quelques rares îlots de perlite (figure 20, planche XIII).

Echantillon 3 : Acier trempé et revenu

Une partie des échantillons trempés comme nous l'avons indiqué ci-dessus ont ensuite subi un revenu de 600 heures à 200°C. Ce traitement a fait précipiter le carbone que la trempe avait maintenu en sursaturation dans le réseau de la ferrite (figure 21, planche XIII).

Polissage et attaque des échantillons

Nous avons dû apporter un soin tout particulier à la préparation de la surface des échantillons. Il est en effet indispensable que ni l'usinage ni le polissage ne provoquent un échauffement ou une déformation mécanique de la surface.

La rectification, après traitements thermiques, est conduite par passes successives de 10 microns. Le dégrossissage aux papiers émeri et potée est effectué sous l'eau grâce à l'emploi de papiers paraffinés. Le polissage électrolytique au Disa-Electropol est poussé jusqu'à ce qu'une couche d'environ 2 microns d'épaisseur soit dissoute. Ainsi, on élimine complètement la couche écrouie créée par les procédés mécaniques de prépolissage.

La surface obtenue est examinée en fond noir au microscope métallographique. Si cet examen révèle un début d'attaque autre que l'inévitable processus d'attaque électrochimique dégageant les inclusions, l'échantillon est éliminé.

Ainsi, toute pseudo-structure observée par la suite pourra être attribuée uniquement au procédé d'attaque.

Réactifs utilisés

Nous avons préparé 8 réactifs à base d'alcool. Leur composition est indiquée dans le Tableau II. Les agents mouillants sont additionnés aux solutions à raison de 1 % en poids.

Tableau II

Nom du réactif	Acide	Agent mouillant
Nital 4 %	HNO_3	-----
Nital N		non-ionique (N) monostéarate de polyéthylène-glycol
Nital A		anionique (A) benzène-sulfonate de sodium
Nital C		cathionique (C) chlorure de n-hexadécil-pyridine
Picral 4 %	2, 4, 6 trini- trophé- nol	-----
Picral N		non-ionique (N) monostéarate de poly-éthylène- glycol
Picral A		anionique (A) benzène-sulfonate de sodium
Picral C		cathionique (C) chlorure de n-hexadécil-pyridine

Les échantillons destinés à l'étude des réactifs sont attaqués immédiatement après polissage. On évite de les sécher pour éliminer toute possibilité d'altération de la surface notamment toute oxydation. Pendant l'attaque, les échantillons sont constamment agités à la main. Ensuite, nous les rinçons à l'alcool et les séchons dans un courant d'air chaud.

Leur examen au microscope optique nous a montré que la durée convenable d'attaque dépend à la fois de la structure de l'échantillon et de l'agent mouillant ajouté au réactif. Ce fait peut être attribué d'une part à un effet passivant de certains agents mouillants, d'autre part au degré plus ou moins grand d'hétérogénéité de la surface. Nous avons finalement choisi la durée de l'attaque de façon à développer d'une manière optimale la structure de l'échantillon. Nous avons contrôlé soigneusement la qualité des micrographies optiques avant de passer à un examen au microscope électronique. Les durées d'attaque que nous avons effectivement utilisées, sont données dans le Tableau III.

Tableau III

Réactif	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Nital 4 %	30 sec.	30 sec.	10 sec.
Nital N	30	30	10
Nital A	30	30	10
Nital C	60	60	60
Picral 4 %	30	30	30
Picral N	60	30	30
Picral A	60	30	30
Picral C	120	30	30

Le microscope optique ne permet pas de déceler de différences notables de qualité entre les différentes attaques d'un même échantillon. Seul le microscope électronique nous a permis de mettre en évidence des différences importantes.

Toutes les micrographies électroniques présentées dans ce travail ont été réalisées sur des répliques en carbone : le carbone est évaporé sous vide de manière à frapper la surface de l'échantillon sous une incidence de 45° . La réplique est ensuite décollée électrolytiquement dans le bain de Jacquet. Elle est enfin montée sur une grille-support du microscope électronique sans ombrage supplémentaire.

Nous avons étudié deux fois chaque combinaison échantillon-réactif d'attaque et nous avons pris plusieurs photographies du même échantillon au microscope électronique. Les micrographies qui figurent dans ce mémoire représentent donc, aussi fidèlement que possible, l'aspect moyen des échantillons.

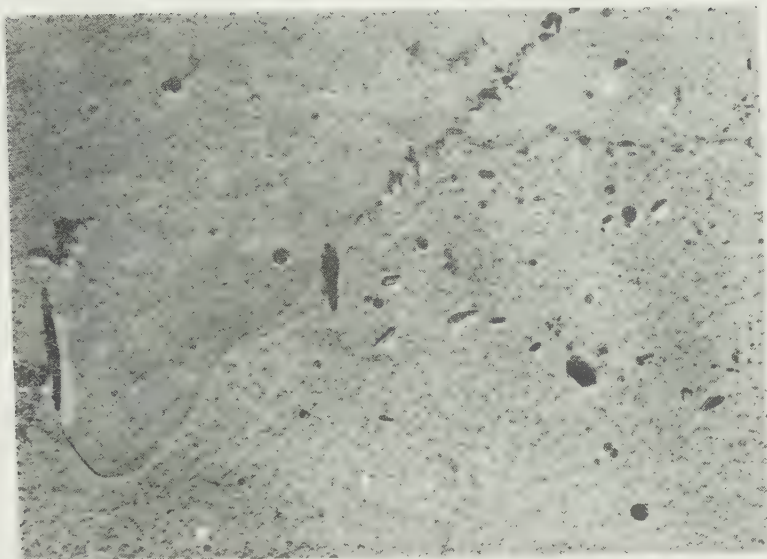
III - Résultats obtenus avec des réactifs de compositions différentes

Influence de l'hydrogène libéré pendant l'attaque

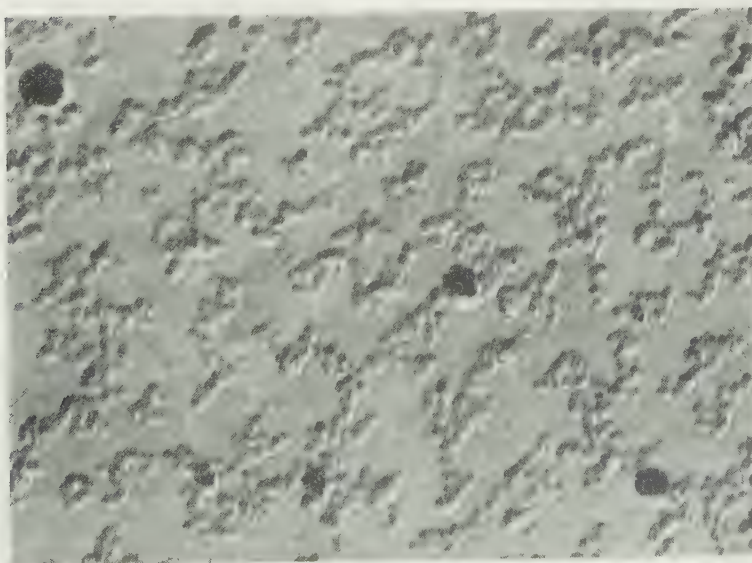
Dans la matrice ferritique de tous nos échantillons, nous avons observé, au microscope électronique, de petits globules qui peuvent être séparés (figure 22, planche XIV) ou rassemblés en chapelets avec une légère tendance à la coalescence (figure 23, planche XIV). Ces globules ne sont pas observables au microscope optique. On les discerne bien au microscope électronique au grossissement $\times 16.000$ et on les observe parfaitement au grossissement $\times 50.000$. Leur diamètre moyen est d'environ $400 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Le picral et le nital, non additionnés d'agents tensio-actifs, donnent des aspects tout à fait comparables.

Ces globules ne gênent pas l'observation des éléments structuraux nettement plus gros qu'eux comme les joints de grains et les carbures précipités à haute température que l'on voit sur la figure 22, planche XIV ou les quelques inclusions d'oxydes qui apparaissent sur la figure 23, planche XIV. Il est évident qu'ils peuvent masquer complètement

Planche XIV



22 - Attaque au picral 4 %; échantillon 2. Particules de carbures et globules dans une matrice ferritique. $G = \times 16.000$



23 - Attaque au nital 4 %, échantillon 1. Les globules s'ombrant du même côté que les inclusions : ils sont en relief par rapport à la matrice ferritique. $G = \times 50.000$

des détails structuraux plus fins.

Le cliché de la figure 23, planche XIV, obtenu sur du fer électrolytique (échantillon 1), au grossissement $\times 50.000$, montre que ces globules s'ombrent du même côté que les particules d'inclusions. Comme dans l'attaque au picral ou au nital les inclusions d'oxydes, les carbures ou les nitrures sont toujours en relief par rapport à la matrice; les globules sont également en relief. Ce sont donc des monticules aux formes arrondies. Nous avons pu montrer que ces monticules ne sont ni des traces de microprécipités, ni des résurgences de dislocations, ni des amas de lacunes mis en évidence par l'attaque, mais seulement les traces laissées par des bulles d'hydrogène qui se sont formées au cours de l'attaque et qui ont protégé localement le métal contre l'action par le réactif (figure 25, planche XV).

a) La figure 24, planche XV montre qu'aucun pic ne se forme lors de l'attaque du métal par un réactif neutre comme le chlorure ferrique en solution alcoolique. Dans ce cas, la structure réelle du métal est parfaitement révélée et les traces de dislocations formant des sous-joints de polygonisation, sont tout à fait observables, malgré leur finesse (figure 24, planche XV).

b) L'agitation ultra-sonique (22 kHz) effectuée au cours de l'attaque par un réactif acide, le picral dans le cas de la figure 27, planche XVI, diminue considérablement le diamètre de ces pics. La comparaison de la structure en peau d'orange de la figure 26, planche XVI, obtenue au cours d'une attaque identique du même échantillon en l'absence de toute agitation, est extrêmement édifiante à cet égard. Le calcul montre d'ailleurs que la libération d'une surface de $100 \mu^2$ par dissolution d'une couche de fer de $0,04 \mu$ ($400 \text{ \AA}$) selon la réaction :

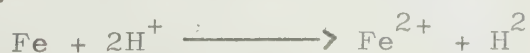
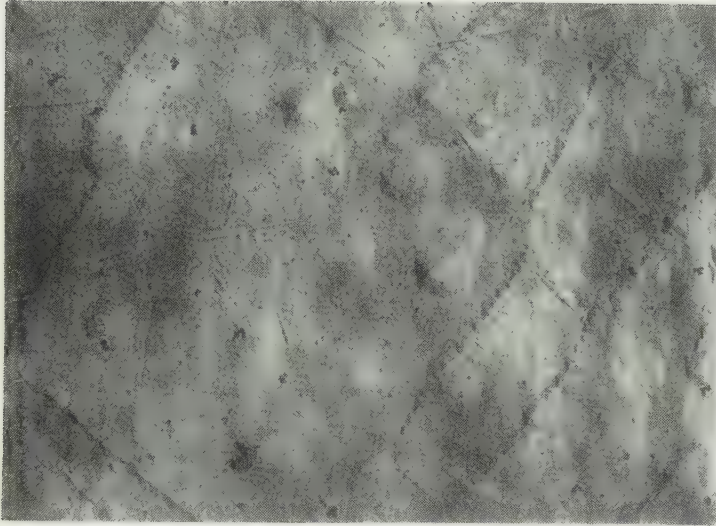
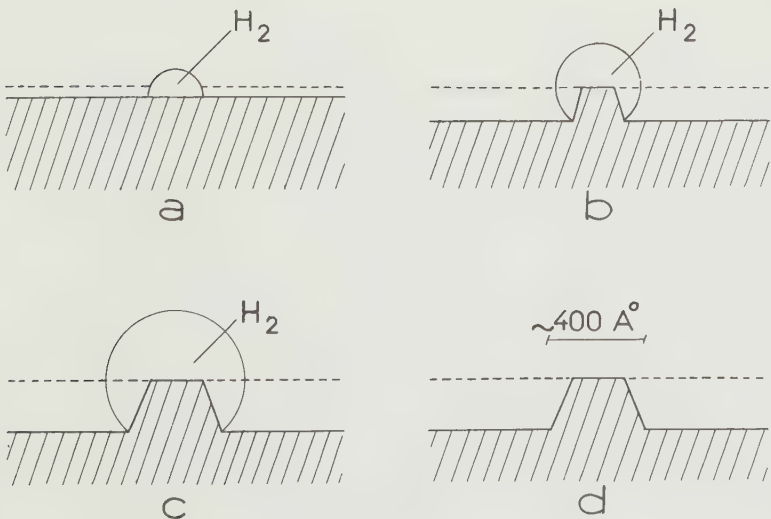


Planche XV



24 - Attaque FeCl_3 dans l'alcool; fer Armco polygonisé. On n'observe pas de globules typiques des attaques acides. Les empreintes pyramidales correspondent à des dislocations. $G = \times 10.000$



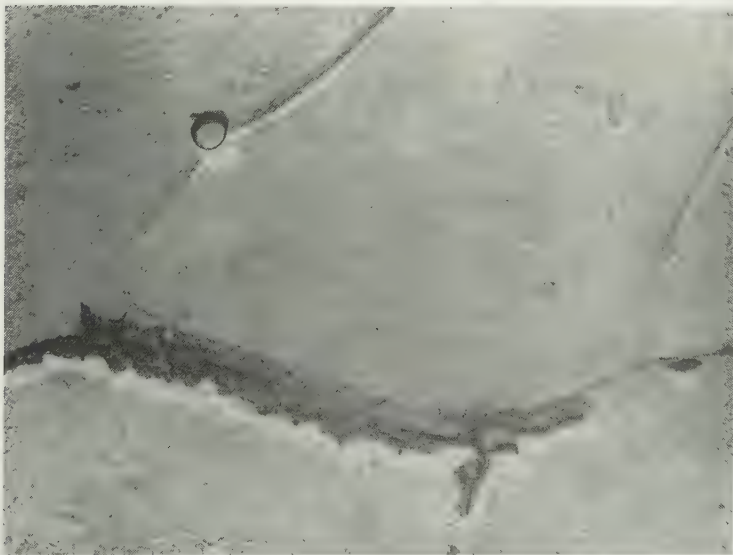
25 - Schéma de formation de monticules sur la matrice ferritique sous la protection de bulles d'hydrogène libérées par l'attaque acide.

Planche XVI

Influence de l'agitation sur le diamètre des globules dans la matrice ferritique, en cas d'attaque acide.



26 - Attaque au picral 4 %, sans aucune agitation. Acier Thomas normalisé. Les bulles d'hydrogène provoquent l'apparition d'une structure en "peau d'orange".
G = $\times 10.000$



27 - Attaque au picral 4 %, agitation ultrasonique 22 kHz. Acier Thomas normalisé. Le diamètre des bulles d'hydrogène est beaucoup diminué.
G = $\times 10.000$

provoque la formation de $12.000 \mu^3$ d'hydrogène.

Ces molécules d'hydrogène restent fixées sous la forme de bulles à la surface du métal tant qu'elles n'ont pas atteint un certain diamètre, le diamètre critique qui, en pratique, est fonction du pouvoir mouillant du liquide et de son état d'agitation (schéma 27, planche XV). Les agents tensioactifs auront évidemment une grande influence sur les processus de formation et de départ de ces bulles donc sur les dimensions des traces qu'elles laissent sur la surface métallique.

Influence des agents mouillants sur les bulles d'hydrogène.

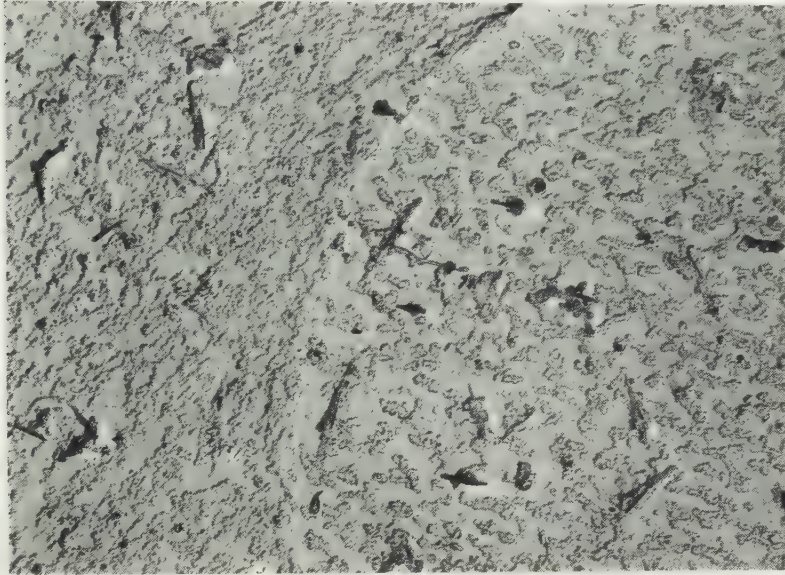
Le diamètre des pics, proportionnel au diamètre des bulles d'hydrogène au moment de leur décolage, est de $400 \text{ \AA}$ environ d'après les micrographies obtenues avec des réactifs non activés (figures 22 et 23, planche XIV). L'addition d'agents mouillants modifié considérablement le diamètre et la configuration des bulles qui se forment sur la ferrite.

a) Les agents non-ioniques n'ont pas une très grande influence sur le diamètre des bulles. Cependant, ils provoquent une coalescence aussi bien dans le cas du nital que dans celui du picral. On n'observe plus de pics isolés sur les micrographies, mais des "massifs" qui se détachent sur un fond plus plat (figure 28, planche XVII). Ce phénomène augmente encore la confusion des reliefs sur la surface et gêne considérablement la perception de fins détails structuraux.

b) Les agents mouillants anioniques et cathioniques diminuent considérablement le diamètre des bulles. Cet effet est encore plus marqué dans le cas de l'agent cathionique que dans celui de l'agent anionique. Il dépend également, dans une très large mesure, de la pureté chimique de la matrice.

Planche XVII

Influence de l'agent non-ionique sur le diamètre et la configuration des bulles d'hydrogène



28 - Attaque au picral N, échantillon 3. Les bulles ont coalescé, ce qui augmente encore les difficultés de perception de fins détails. G = $\times 16.000$

Ainsi, le fer électrolytique (échantillon 1) attaqué par le nital C ou picral C, ne présente plus de traces de bulles d'hydrogène (figure 29, planche XVIII). Par contre, sur la ferrite des aciers industriels on voit encore de petits pics de 200 Å de diamètre seulement (figure 30, planche XVIII). Cette pseudo-structure est tout à fait indépendante du traitement thermique subi par l'échantillon. La mouillabilité de la ferrite est fonction surtout de sa pureté.

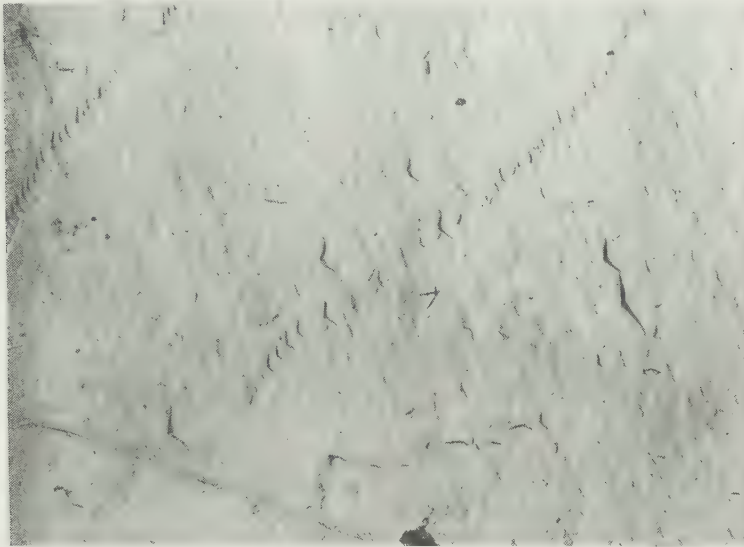
Influence des agents mouillants sur l'aspect de la matrice

On sait que, dans le cas du fer de pureté électrolytique, il est très difficile de mettre en évidence les dislocations à l'aide de réactifs classiques comme le picral ou le nital. La micrographie 29, planche XVIII montre que l'addition, au nital, d'un agent tensioactif cathionique permet d'obtenir des figures de corrosion régulières qui matérialisent les dislocations. L'expérience a été effectuée sur un échantillon de fer électrolytique écroui et recristallisé à 950°C. On observe, en particulier, dans le grain supérieur, à la fois des dislocations réparties de façon sensiblement uniforme à l'intérieur du grain et deux rangées de dislocations correspondant à des sous joints de polygonisation dans lesquels la densité des dislocations est nettement plus grande.

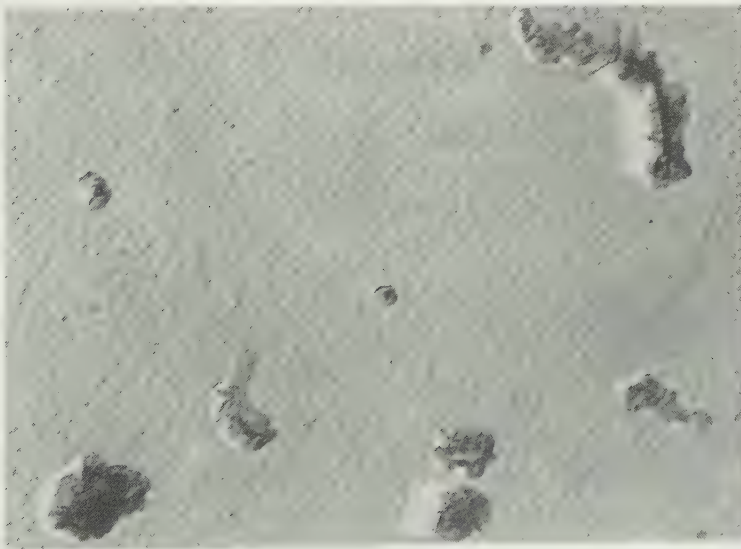
Nous verrons un peu plus loin qu'il n'est pas possible de révéler les dislocations par le même procédé dans le cas des aciers industriels où il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique capable de décorer les dislocations par les atomes d'impuretés. Cela tient à ce qu'avant traitement thermique, le facteur prépondérant de l'attaque est la dispersion, au hasard, des impuretés à travers la matrice. Il n'y a alors aucune influence des dislocations sur l'attaque.

Planche XVIII

Influence de l'agent mouillant cathionique sur le diamètre des bulles d'hydrogène



29 - Attaque au nital C, échantillon 1. On n'observe plus de trace de bulles. Des dislocations, partiellement alignées en sous-joints, sont mises en évidence. $G = \times 16.000$



30 - Attaque au nital C, échantillon 3. Le diamètre des bulles n'est plus que de 200 Å environ. $G = \times 50.000$

La micrographie 32, planche XIX effectuée sur l'échantillon 3 de ferrite vieillie, met en évidence, à côté de précipitations de carbures facilement identifiables, une striation que nous n'avons jamais observée sur la ferrite de grande pureté. Nous avons observé cet aspect dans l'attaque au picral additionné d'agents anioniques ou cathioniques et jamais avec le nital. L'orientation de ces stries est liée à l'orientation des grains dans lesquels elles se développent. De très petites bulles d'hydrogène s'alignent souvent le long de ces stries. Nous pensons que l'attaque est localisée sur des impuretés et peut être même sur des précipités ultra-fins qui s'aligneraient préférentiellement le long de certains plans cristallographiques de la ferrite.

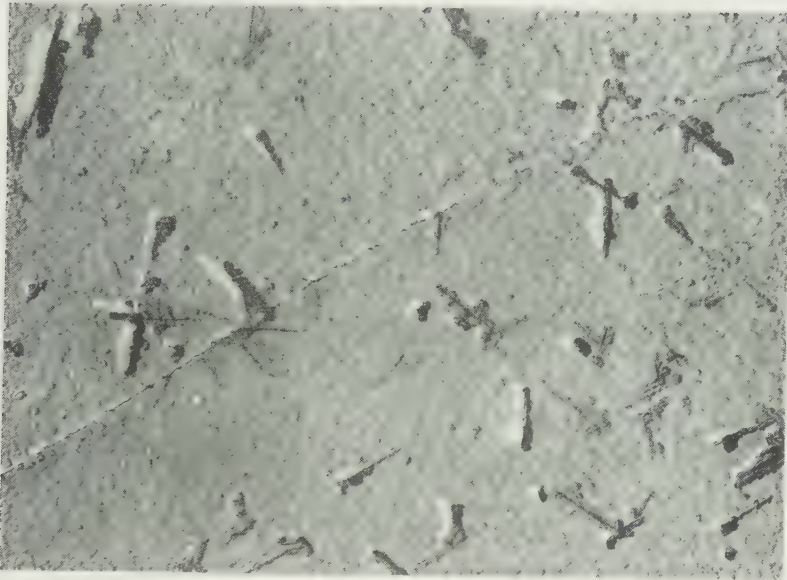
Influence des agents mouillants sur l'attaque des précipités

Le nital à 4 % est considéré comme un réactif trop énergétique pour mettre en évidence les plus fins précipités dans les aciers. L'addition d'agents mouillants n'améliore pas sensiblement le nital de ce point de vue, comme le montre la micrographie 31, planche XIX, sur laquelle on n'observe pas les fins détails de la structure des précipités de carbures.

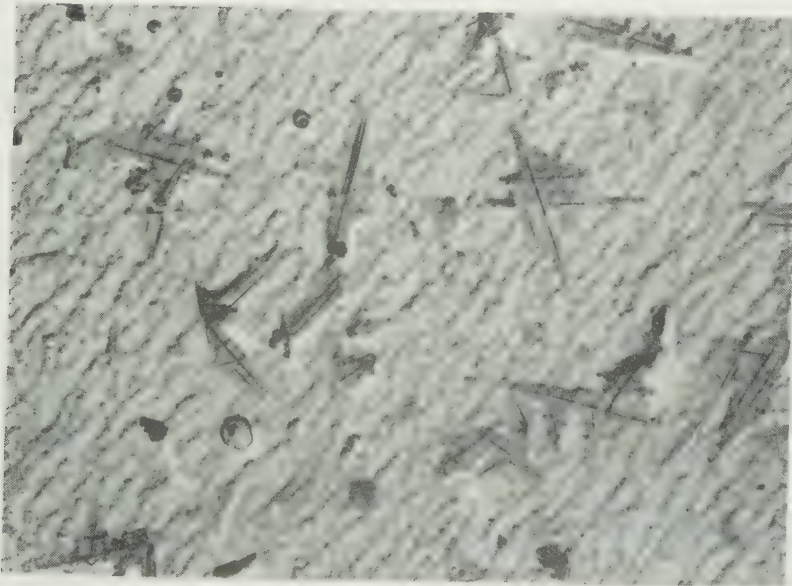
Le picral à 4 % seul donne déjà des résultats légèrement meilleurs. Mais, dans ce cas, l'addition d'un agent mouillant anionique ou cathionique permet de mettre en évidence, dans le même échantillon, les fines aiguilles de cémentite qui constituent le véritable précipité (figure 32, planche XIX). Ces aiguilles sont entourées d'une zone moins attaquée que la matrice. Un examen à plus fort grossissement de la réplique simple en carbone ne permet pas de découvrir une structure quelconque dans cette zone (figure 33, planche XX).

Par contre, si l'on fait une réplique double collodion-carbone et si l'on extrait les précipités, on peut

Planche XIX



31 - Attaque au nital A, échantillon 3. On n'observe pas les fins détails de structure des précipités.
G = $\times 16.000$

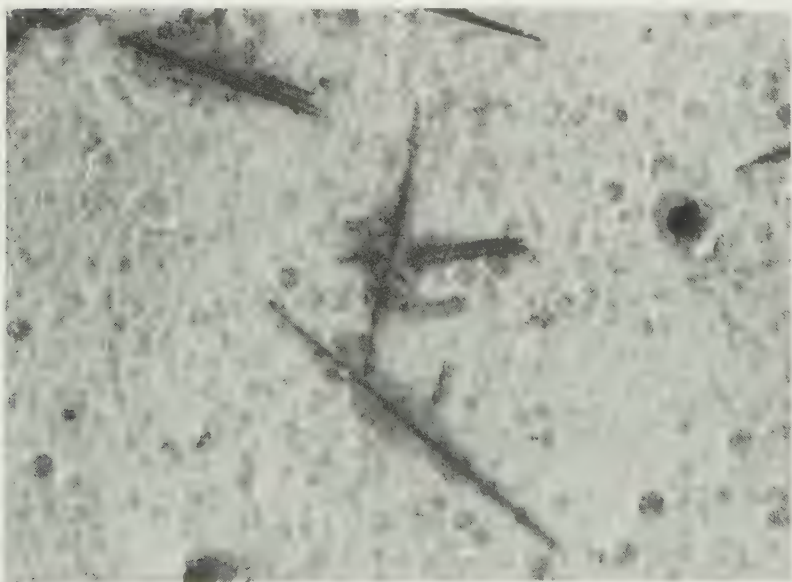


32 - Attaque au picral A, échantillon 3. On observe des aiguilles de carbures constituant les précipités. Ce réactif provoque souvent la "striation" de la matrice ferritique dans les aciers industriels.
G = $\times 16.000$

Planche XX



33 - Attaque au picral C, échantillon 3. La réplique simple au carbone ne permet pas de discerner la structure hyperfine des zones entourant les aiguilles de cémentite.
G = $\times 50.000$



34 - Attaque au picral C, échantillon 3. Les fibres du précipité hyperfin, retenues dans la réplique d'extraction, sont parfaitement visibles.
G = $\times 50.000$

voir autour des aiguilles de cémentite une structure fibreuse. La distance entre les fibres élémentaires (figure 34, planche XX) est de $100 \text{ \AA}$ environ. Cette structure ultra-fine du précipité avait déjà été signalée par Lauger (27) (1959), qui admet que les fibres qui semblent croître à partir des aiguilles de cémentite, sont formées de carbure epsilon. Chacune de ces fibres prend naissance sur une dislocation engendrée par l'incohérence du raccordement entre la matrice ferritique et la cémentite.

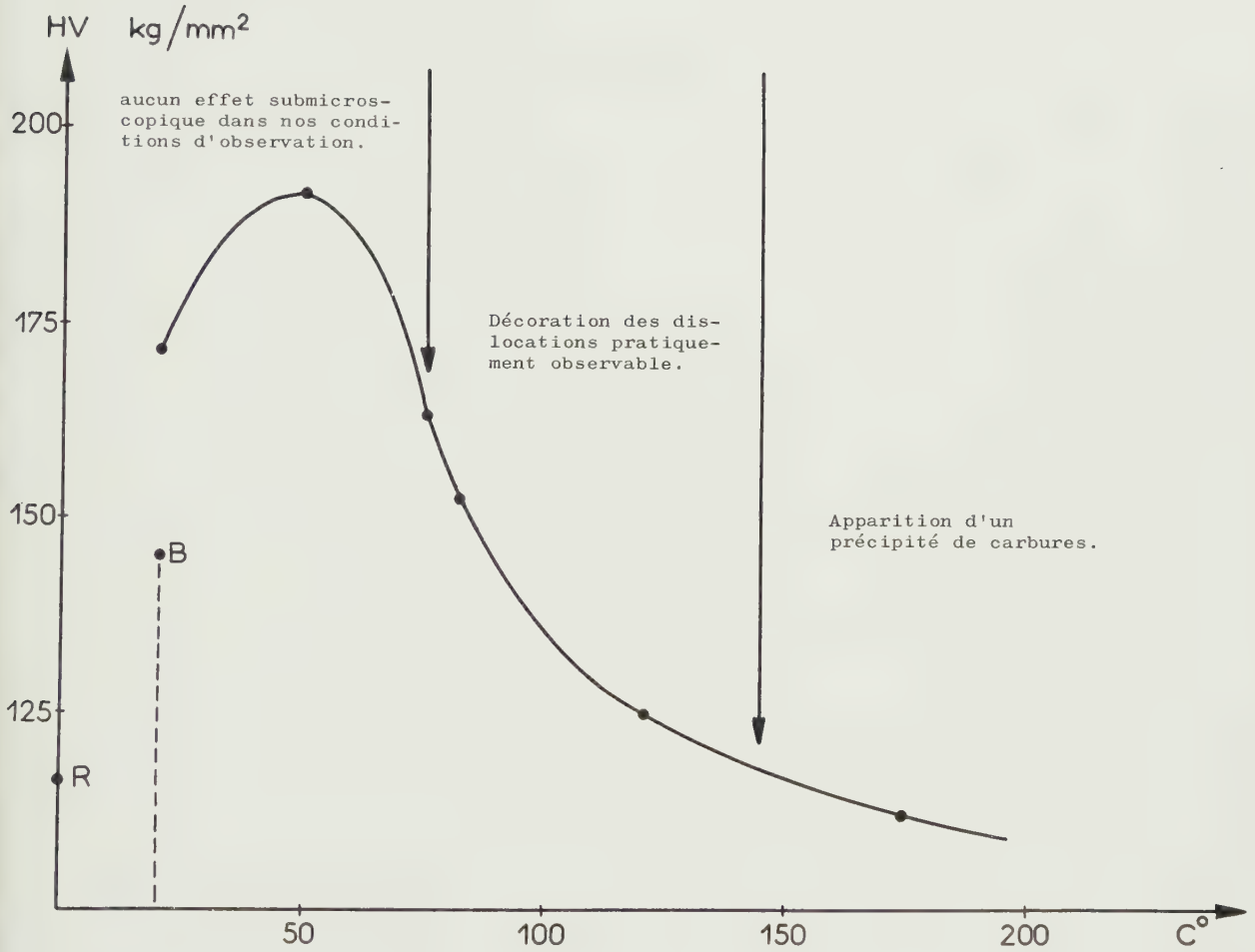
Si l'on n'observe pas cette structure fine sur la réplique simple de la figure 33, planche XX, ce n'est pas parce que l'attaque au picral additionné d'agent mouillant manque de sélectivité, mais parce que l'empreinte des carbures sur la réplique simple au carbone manque de contraste. Cette structure, mise en évidence par l'attaque, s'observe parfaitement sur la figure 34, planche XX qui permet d'observer directement la particule extraite. Nous pensons ainsi que le pouvoir de résolution de l'attaque au picral A ou C est supérieur à $100 \text{ \AA}$.

IV - Application : étude par microscopie électronique du vieillissement de la ferrite grâce à l'emploi du picral C

Les échantillons étudiés sont des tôles de 6 mm d'épaisseur en acier Thomas dont la composition chimique est donnée au Tableau I (échantillons 2 et 3). Nous les austénitisons et homogénéisons par chauffage pendant 30 minutes à 950°C en atmosphère d'argon puis nous les trempons depuis cette température dans un bain de plomb maintenu à 720°C , c'est-à-dire sensiblement à la température de solubilité maximale du carbone (et presque de l'azote) dans la ferrite. Nous les maintenons pendant 30 minutes à cette température puis nous les trempons à l'eau salée.

Dans l'état trempé, la dureté Vickers vaut $HV = 145$ (point B, planche XXI), alors que dans l'état austénitisé puis refroidi à une vitesse de $15^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, elle est de 120 kg/mm^2 (point R, planche XXI). Pour les échantillons vieillis, nous avons

Planche X XI



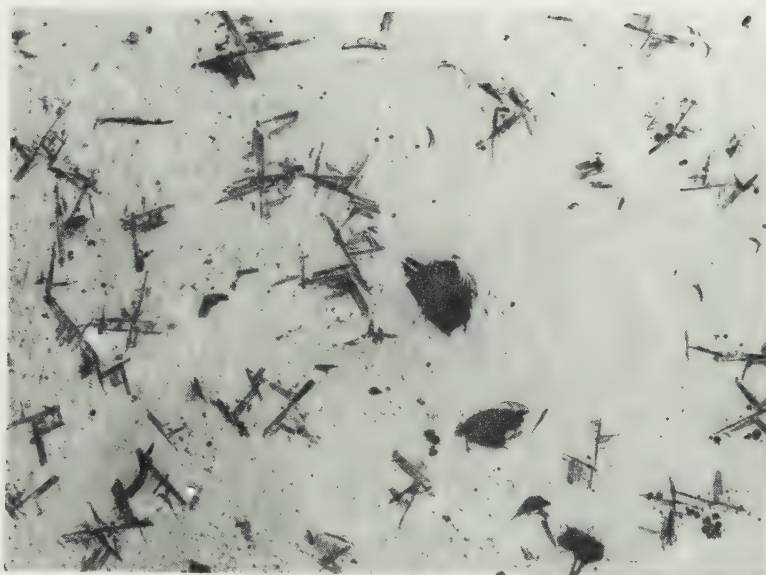
35 - Variations de la dureté de l'acier Thomas après trempe et vieillissement de 24 heures en fonction de la température. (point R : dureté de l'échantillon refroidi lentement (15°C/mn) de 950°C jusqu'à la température ordinaire - point B : dureté de l'échantillon brut de trempe).

tracé sur la planche XXI les variations de dureté en fonction de la température pour des maintiens isochrones de 24 heures. A la température ordinaire de 20°C, la dureté est de 172 kg/mm² pour une durée de vieillissement de 24 heures. Jusqu'à 50°C environ, la dureté croît et passe par une valeur maximale de 195 kg/mm² atteinte à cette température puis décroît rapidement entre 50 et 100°C environ. Ensuite, entre 100 et 200°C, elle décroît plus lentement. La valeur atteinte vers 200°C est légèrement inférieure à celle qui caractérise l'état R obtenu par refroidissement lent depuis 950°C jusqu'à la température ordinaire. Il est possible que l'on obtiendra des valeurs plus faibles pour la dureté au point R si l'on effectuait des refroidissements plus lents que 15°C/mn. Nous nous sommes proposés d'établir une relation entre l'évolution structurale de la ferrite et ces variations de dureté.

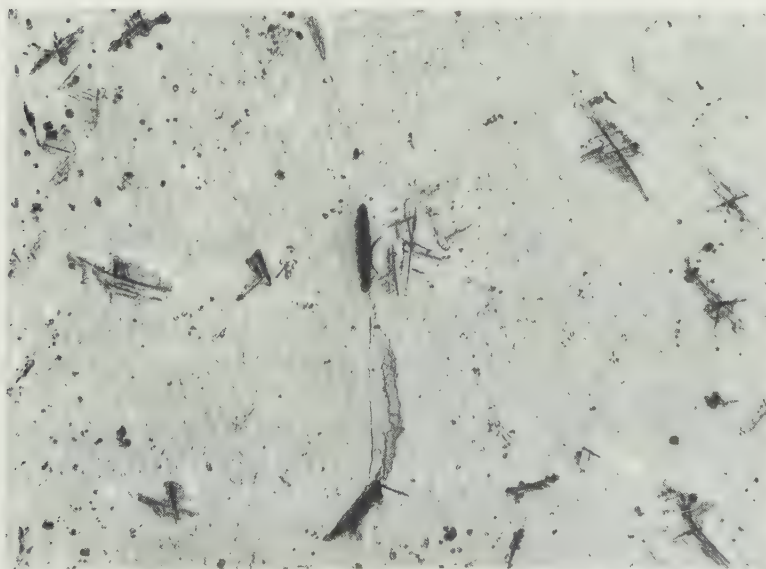
A 200°C, l'examen au microscope optique après attaque au picral C, révèle des petits points noirs dispersés de façon très sensiblement uniforme dans la ferrite. L'examen au microscope électronique, effectué sur une réplique d'extraction (figure 36, planche XXII), montre qu'il s'agit des précipités de carbures dont nous avons discuté la structure ultrafine au paragraphe précédent. On observe encore quelques particules isolées de ces carbures à la température de 174°C (figure 37, planche XXII).

Aux températures nettement inférieures, par exemple à 92°C, on n'observe plus aucun précipité, mais seulement un réseau de sous-joints qui est révélé par la décoration des dislocations qui le constituent (figure 38, planche XXIII). On peut penser que c'est au cours de la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$, résultant de la trempe étagée de 950°C à 720°C que s'est formée cette sous-structure dans une matrice dans laquelle les atomes de carbone et d'azote étaient répartis de façon statistiquement uniforme. A 200°C

Planche XXII



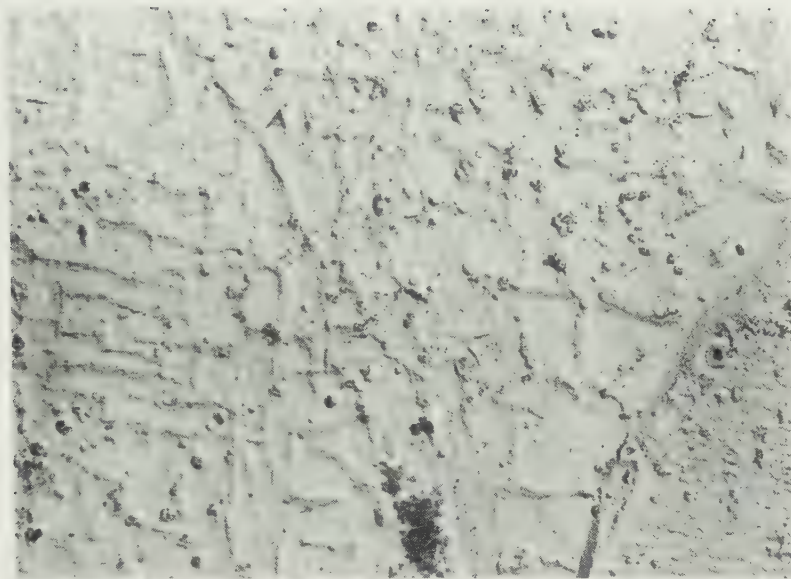
36 - Attaque au picral C, réplique d'extraction. Ferrite vieillie à 200°C pendant 24 heures. Précipités de vieillissement.
G = $\times 16.000$



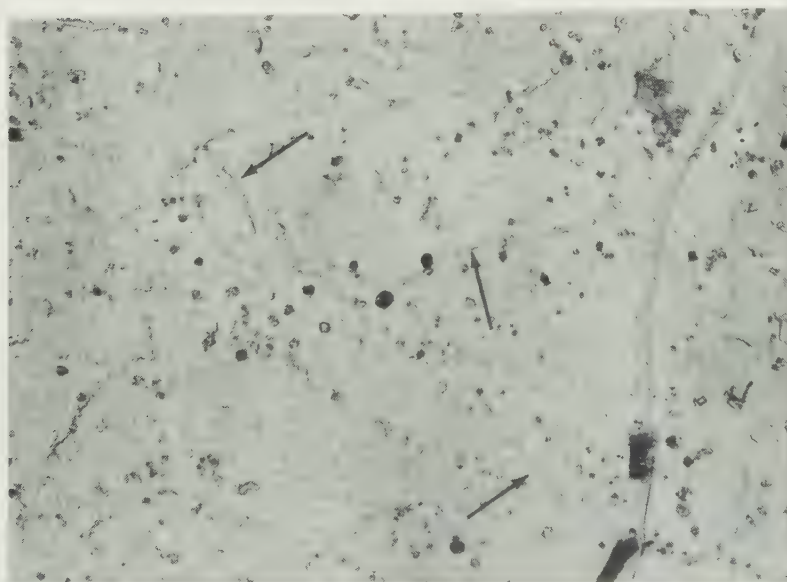
37 - Attaque au picral C, réplique simple. Ferrite vieillie à 174°C pendant 24 heures. Quelques précipités de vieillissement.
G = $\times 16.000$



Planche X XIII



38 - Attaque au picral C, réplique simple. Ferrite vieillie à 92°C pendant 48 heures. Réseau de sous-joints.
G = $\times 16.000$



39 - Attaque au picral C, réplique simple. Ferrite vieillie à 92°C pendant 24 heures. Début de l'apparition du réseau de sous-joints. G = $\times 16.000$



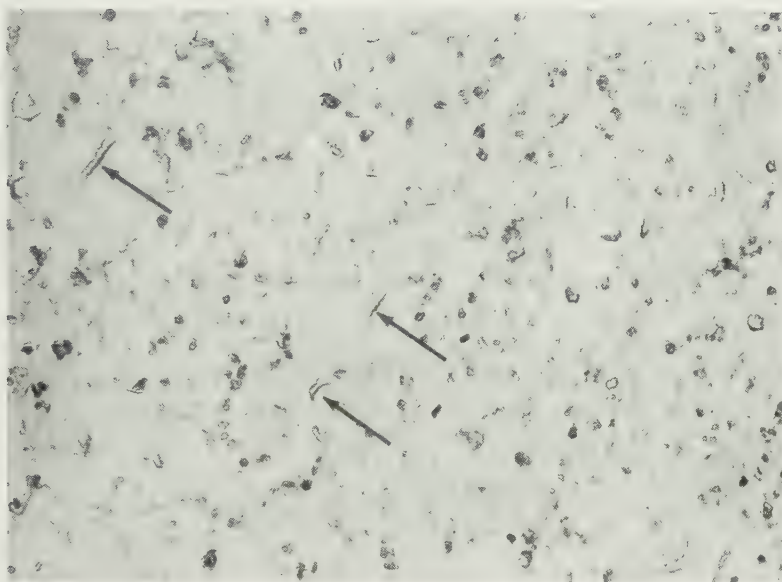
et sûrement encore à 174°C , une partie importante de ces atomes s'est rassemblée pour former les précipités que nous venons d'observer. Le reste des atomes en sursaturation dans la ferrite ne suffit pas pour révéler, dans nos conditions d'observation, le réseau de sous-joints. A 92°C , les atomes de carbone ne peuvent pas s'échapper de la matrice sous forme de carbures et leur concentration locale autour des dislocations est suffisante pour que le réseau de sous-joints devienne observable par attaque.

Il faut remarquer que l'influence des précipités sur la dureté est relativement faible et qu'au contraire, celle de la fixation des atomes de carbone autour des dislocations devient prépondérante. Cependant, entre 20 et 50°C , la dureté Vickers croît sans que l'on puisse déceler la moindre évolution structurale. Il est possible que les dislocations soient décorées si légèrement que notre réactif ne parvienne pas à les mettre en évidence.

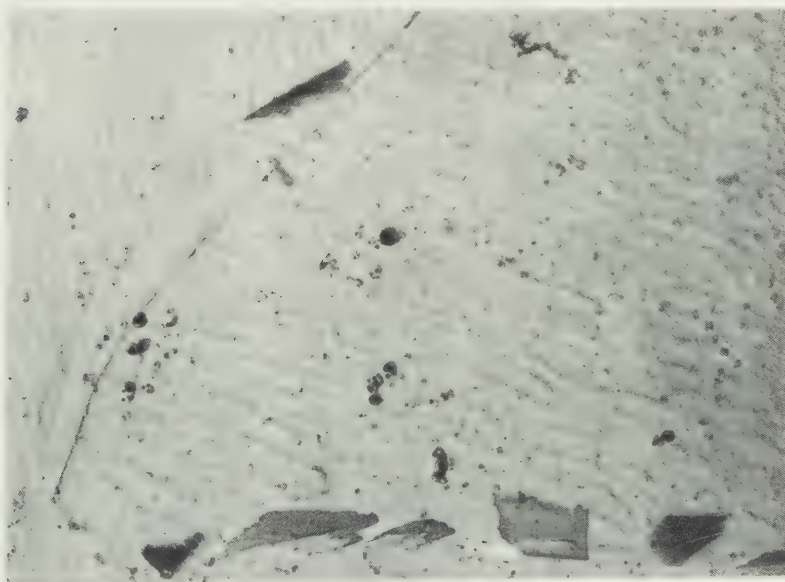
La comparaison des figures 38 et 39, planche XXIII montre que la sous-structure apparaît progressivement et même très lentement en conditions isothermes. Après 24 heures de recuit de vieillissement à 92°C (figure 39) on observe déjà de façon très nette des amorces de contour de polygonisation que nous avons indiquées à l'aide de flèches. On peut admettre qu'au bout de 48 heures (figure 38) tous les sous-joints sont suffisamment décorés pour être attaqués. Corrélativement, la dureté Vickers diminue de 155 kg/mm^2 à 145 kg/mm^2 . A 82°C , on discerne à peine quelques éléments très petits et très dispersés de sous-joints au bout de 24 heures de maintien (figure 40, planche XXIV). En dessous de cette température, on n'observe pratiquement pas de dislocations décorées mais seulement des alignements de très fines bulles d'hydrogène (figure 41, planche XXIV). Il est évident que ces bulles peuvent masquer des détails dont les dimensions sont inférieures ou même égales à leurs propres dimensions. Dans ces conditions des dislocations



Planche XXIV



40 - Attaque au picral C, réplique simple. Ferrite vieillie à 82°C pendant 24 heures. Première apparition d'éléments du réseau du sous-joint. $G = \times 16.000$



41 - Attaque au picral C, réplique simple. Ferrite vieillie à 50°C pendant 24 heures. On n'observe pas d'éléments de structure provenant du vieillissement. $G = \times 16.000$

isolées, légèrement décorées ou non ne peuvent être attaquées par le réactif. Même amélioré par une addition d'agent tensioactif, le picral ne permet pas de mettre en évidence les causes structurales du durcissement très net de la ferrite entre 20 et 50°C.

...the
... ..
... ..
... ..
... ..

CONCLUSIONS

Nous avons construit un canon ionique simple, orientable, qui permet de bombarder un échantillon micrographique placé à volonté, soit dans une enceinte à vide primaire, soit dans une enceinte à vide secondaire. Nous avons observé les microstructures de nombreux alliages développées par bombardement ionique, soit au microscope optique soit au microscope électronique. D'autre part, nous avons étudié les microstructures du fer et des aciers à faible teneur en carbone, développées par des réactifs de différentes compositions avec et sans addition d'agents mouillants.

Le bombardement ionique nous a permis de développer, dans des conditions parfois beaucoup plus satisfaisantes que les méthodes micrographiques classiques, la structure de métaux purs et d'alliages divers. De façon générale et par comparaison avec les procédés d'attaque chimique, le bombardement ionique est plus sensible aux hétérogénéités et défauts physiques qu'aux défauts d'origine chimique. C'est ainsi que dans le cas des métaux purs, il révèle très bien les joints de grains, les joints de macles et les lignes de glissement. Nous pensons que, dans les deux premiers cas, c'est la différence de taux de pulvérisation de surfaces libres d'orientations cristallographiques différentes qui permet de développer ces éléments de structure. Dans le cas des lignes de glissement, c'est l'influence, sur le taux de pulvérisation, des défauts rassemblés entre les blocs de glissement qui nous paraît être déterminante. Nous avons pu montrer expérimentalement que la limite de résolution propre de l'attaque ionique est de l'ordre de 500 à 800 Å.



Ceci empêche de mettre en évidence des détails ou des défauts de dimensions inférieures à cette limite donc, évidemment, des dislocations ou des lacunes isolées.

L'attaque ionique donne des résultats très satisfaisants dans le cas des alliages inaltérables comme l'Inconel, ou les alliages de métaux précieux qui sont très difficiles et parfois même impossibles à attaquer à l'aide de réactifs chimiques. Dans le cas des alliages fer-carbone normalisés, le bombardement ionique ne donne pas une image très précise de la perlite sauf quand les lamelles de cémentite sont perpendiculaires à la surface d'observation. Par contre, dans le cas des aciers martensitiques, il révèle aussi le grain austénitique grâce aux différences d'orientations des aiguilles de martensite.

L'addition d'agents mouillants cathioniques ou anioniques à des réactifs acides tel que le nital à 4 % ou le picral à 4 %, améliore notablement la qualité de l'attaque. Nous expliquons cette influence par l'action de ces agents sur les conditions de formation des bulles d'hydrogène libérées par l'attaque. Le diamètre critique des bulles est fonction à la fois du pouvoir mouillant du réactif et de l'agitation de l'échantillon pendant l'attaque. Les bulles stables qui couvrent localement la surface, protègent temporairement le métal contre l'action du réactif. A leur place, on observe finalement des monticules dont le diamètre apparent est fonction du diamètre des bulles. Ce diamètre est de l'ordre de $400 \text{ \AA}$ dans les réactifs classiques si l'on agite l'échantillon simplement à la main pendant l'attaque. L'addition d'un agent mouillant le diminue de moitié environ. Les alignements de bulles forment une pseudo-structure qui peut conduire à des erreurs d'interprétation mais qui, de toute manière, masquent les détails les plus fins. C'est



le picral C ou picral additionné d'un agent mouillant cathionique qui nous a permis d'obtenir les micrographies les plus représentatives dans le cas de la ferrite vieillie. Ce réactif attaque bien les sous-joints de polygonisation décorés par vieillissement, dès l'instant que la température du traitement thermique dépasse une température de 80°C et une durée de 24 heures. Il faut remarquer que la variation des propriétés mécaniques atteint son maximum à une température ne dépassant pas $50-60^{\circ}\text{C}$. A ce stade du vieillissement, les micrographies ne présentent encore pas de changement appréciable par rapport à l'état brut de trempe, même lorsqu'on utilise le picral C.

Nous avons observé la formation de microprécipités à partir de 150°C , durant un traitement de 24 heures. Les détails de la structure de ces précipités n'apparaissent pas sur les répliques simples en carbone. Une réplique d'extraction permet de voir de minces fibres équidistantes de $100 \text{ \AA}$ environ. Nous en concluons que le picral C est parfaitement capable de libérer des particules aussi rapprochées, donc que son pouvoir de résolution propre est supérieur à $100 \text{ \AA}$. Dans le cas des répliques simples, il est probable que la dénivellation provoquée par l'attaque au sein des précipités ne conduit pas à un contraste suffisant pour que les plus fins détails de leur structure soient observables au microscope électronique.

Le nital est un réactif trop violent pour mettre en évidence la structure des microprécipités formés au cours du vieillissement de la ferrite. Les agents mouillants sont pratiquement sans effet sur lui dans ce cas particulier. Par contre, le nital additionné d'agents mouillants cathioniques, permet souvent de développer les sous-joints de recristallisation. Même dans le cas du fer électrolytiquement pur, où les dislocations ne peuvent être décorées d'une façon sensible, la polygonisation peut être mise en évidence directement par ce réactif.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.J. SEEMANN, U. BENEDICT Arch. Eisenh. 33 (1962), 177
- (2) A. SCHRADER Arch. Eisenh. 29 (1958), 793
- (3) Don McCUTCHEON J. of Appl. Ph. 20 (1948), 414
- (4) J. PLUCKER Poggend. Ann. 103 (1858), 90
- (5) V. KOHLSCHUTTER, R.MULLER Z. Elektrochem. 12 (1906), 365
- (6) Don McCUTCHEON Metall. Progres. 55 (1949), 674
- (7) G. CHAUDRON, A. PORTEVIN
L. MOREAU C.R. Ac. Sc. 207 (1938), 235
- (8) L. MOREAU, G. CHAUDRON,
A. PORTEVIN C.R. Ac. Sc. 201 (1935), 212
- (9) A. PORTEVIN, G. CHAUDRON
L. MOREAU C.R. Ac. Sc. 204 (1937), 1252
- (10) J.J. TRILLAT, R. TERTIAN
N. TERAQ J. de Rech. CNRS 43 (1958), 156
- (11) G.J. OGILVIE J. Phys. Chem. Solids 10 (1959)
222
- (12) H.M.C. SOSNOWSKY J. Phys. Chem. Solids 10 (1959)
304
- (13) R. CASTAING, P. LABORIE C.R. Ac. Sc. 237 (1953), 1330
- (14) P. HAYMANN J. de Ch. Phys. (1960), 572
- (15) P. HAYMANN Mém. Sci. Rev. Mét. 58 (1961)
573
- (16) N. AZAM Mém. Sci. Rev. Mét. 57 (1960)
41
- (17) N. COLOMBIE, P. VAN CHOUNG Colloque Soc. Fr. Micros. Elec.
1962
- (18) F. KEYWEL Phys. Rev. 65 (1944), 319
Phys. Rev. 97 (1955), 1611
- (19) F. SEITZ, F.S. KOEHLER Solid State Physic 2 (1956), 305
- (20) R.H. SILSBEE J. of Appl. Phys. 28 (1957), 124
- (21) H.W. THOMSON Phil. Mag. 4 (1959), 139
- (22) B. JOUFFREY Journ. Microscop. 2 (1963), 45
- (23) A. PIANELLI, R. FAIVRE C.R. Ac. Sc. 245 (1957), 1537
- (24) P. HAYMANN Col. Soc. Fr. Micros. Elec. 1965



- (25) Ch.D. HODGMAN et coll.
- (26) E. SCHMIDTAMM et coll.
- (27) E.B. LANGER
- (28) G. THOMAS

Handbook of Chem. Phys. 1963

Arch. Eisenh. 32 (1961), 769

Arch. Eisenh. 30 (1959), 683

El. microscopy and strength
of crystals, Intersc. Publ.
London, 1963, p. 793



DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

INFLUENCE DES METAUX DE LA FAMILLE DES TERRES RARES
SUR LA FORMATION DE GRAPHITE SPHEROIDAL DANS LES
FONTES.

Vu et approuvé
Nancy, le Avril 1966

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer
Nancy, le Avril 1966

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de
l'Université

P. IMBS

Proposition donnée par la Faculté :

INFLUENCE DES MÉTIERS DE LA FAMILLE
SUR LA FORMATION DE L'INDIVIDU
PONTES.

Le 21 mars 1905
Nancy, le 21 mars 1905

Le Recteur de l'Université
Président du Conseil de
l'Université

En ce qui concerne
Nancy, le 21 mars 1905

Le Recteur de la Faculté
des Sciences

